

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

平成 25 年度

博士論文

配向カーボンナノチューブ/エポキシ複合材料の
力学特性強化機構に関する実験的・解析的研究
(Experimental and numerical study about mechanical properties
of aligned CNT sheet/ epoxy composites)

2013 年 8 月提出
指導教員 武田 展雄 教授

学籍番号 47-107030

氏名 津田 皓正

変数表

本研究では複数の理論を用いた検証・考察を行っている．それぞれの理論において慣習的に用いている変数を混同しないように，各章で用いている変数について変数表を付す．本論文を読まれる際に参照されたい．

第1章

σ	応力, 強度
E	弾性率
ε	ひずみ
S	繊維のアスペクト比
r	繊維半径
R	繊維からの間隔
n, f, β, ξ	無次元定数
V	体積含有率
G	せん断弾性率
η	剛性低下を表す係数
a	並進ベクトル(炭素原子間距離)
d	CNT の直径

添字

c	複合材料
f	繊維または CNT
m	マトリックス(樹脂など)
l, L, T	繊維の剛性低下
1, 2	並進ベクトル
$c-c$	炭素原子間距離

第2章

ΔW	質量変化
ρ	密度
M	質量含有率
V	体積含有率

添字

<i>comp</i>	複合材料
<i>f, CNT</i>	繊維または CNT
<i>Epoxy</i>	マトリックス(樹脂など)

第 3 章

V	体積含有率
σ	応力, 強度
E	弾性率
Ω	介在物の領域
ε	ひずみ
D	弾生体材料およびその剛性テンソル
G	グリーン関数
μ	せん断弾性率
ν	ポアソン比
S	Eshelby テンソル
A	Strain concentration tensor
$n(\phi, \theta, \varphi)$	配向分布関数
L, L', L''	繊維の(代表)長さ

添字

<i>eff</i>	実効弾性率
<i>comp</i>	複合材料
<i>f,</i>	繊維(CNT)
<i>m,0</i>	弾性体(マトリックス)
<i>r</i>	介在物
<i>ijkl,ij</i>	剛性テンソルの成分表記
<i>pt</i>	応力およびひずみ場の変動
1	繊維の軸方向
2	繊維の径方向
12	面内方向
23	面外方向

右肩字

<i>di</i>	dilute approximation
-----------	----------------------

第4章

σ	応力または強度
F	力
S	断面積
S'	繊維の側面積
K	カンチレバーのばね定数
R	繊維の外径
r	繊維の内径
E	弾性率
x	変位
τ	界面強度
l	繊維の長さ
ε	ひずみ
L	繊維の埋め込み長さ
v	体積含有率

添字

c	複合材料
f	繊維またはCNT
m	マトリックス

第5章

l	繊維長さ
k	損傷箇所数
m	Weibull 係数
V	体積含有率
σ	応力, 強度
E	弾性率
ε	ひずみ

添字

c	複合材料
f	CNT

cr 臨界長さ
 uts 強度

第6章

G 臨界エネルギー解放率
 T 要素間の結合力
 E 弾性率
 k ペナルティ係数
 Δ 要素間の相対変位
 D 損傷変数
 C 弾塑性構成則テンソル(剛性マトリックス)
 A, B 損傷進展に関する定数
 P 繊維の代表強度
 σ 応力, 強度
 F 繊維の累積破断確率
 m, ρ Weibull 係数
 K 接線剛性マトリクス
 B ひずみ-変位関係マトリックス
 D 応力-ひずみ関係マトリックス
 N 積分点変位と接点変位を関係付けるマトリックス
 Q 等価接点内力ベクトル
 U 接点変位ベクトル
 L 相対変位-接点変位行列

添字

e 弾性体
 ep 弾塑性体
 uts 強度
 I, II 複合材料の損傷モード
 epz 結合力要素挿入箇所
 dam 損傷箇所
 G 全体成分
 L 局所成分

Appendix A ~ D

D	弾性体
Ω	介在物の領域
dS	面積要素
dV	体積要素
Γ	境界条件
L	微分演算子
$\delta(x)$	ディラックのデルタ関数
G	グリーン関数
u	変位
S	Eshelby テンソル
α	アスペクト比
ν	ポアソン比
c	剛性テンソルの成分
R	座標転換行列

添字

$ijkl, ij$	剛性テンソルの成分表記
1,2	境界条件
0	繊維

目次

第1章	序論	
1.1	航空宇宙産業の発達と複合材料	1
1.2	長繊維複合材料と短繊維複合材料	2
1.2.1	長繊維強化複合材料およびその弾性率予測モデル	2
1.2.2	短繊維強化複合材料およびその弾性率予測モデル	3
1.2.2.1	界面接着特性および繊維配向が弾性率に及ぼす影響	3
1.2.2.2	短繊維強化複合材料における簡易弾性率予測モデル	4
1.3	短繊維強化複合材料の問題点とナノテクノロジー	6
1.4	カーボンナノチューブ(CNT)の構造および力学特性	7
1.4.1	カーボンナノチューブの発見	7
1.4.2	カーボンナノチューブの構造	8
1.4.2.1	SWNT の構造	8
1.4.2.2	MWNT の構造	9
1.4.3	カーボンナノチューブの力学特性	10
1.5	CNT 強化複合材料に関する既往研究	11
1.5.1	CNT 分散複合材料に関する既往研究	11
1.5.2	配向 CNT シートの複合材料への応用に関する既往研究	12
1.6	CNT 強化複合材料の問題点	15
1.6.1	CNT のアスペクト比の問題	15
1.6.2	CNT の分散・配向性の問題	15
1.6.3	CNT と樹脂間の界面接着特性に関する問題	16
1.7	研究目的	18
1.8	本論文の構成	19
第2章	配向カーボンナノチューブを用いた複合材料の製作	
2.1	CNT およびエポキシ樹脂	21
2.1.1	CNT アレイおよび配向 CNT シートの製作	21
2.1.2	エポキシ樹脂	26
2.2	複合材料成形方法および成形観察結果	27
2.3	熱重量分析法による繊維含有量測定	29
2.4	まとめ	31
第3章	複合材料のマクロ力学特性評価および弾性率向上予測モデルの構築	
3.1	高体積含有率および配向角を変化させた複合材料の製作	32

目次

3.1.1	高体積含有率複合材料の製作方法	32
3.1.2	配向角を変化させた複合材料の製作方法	32
3.2	引張試験概要	34
3.3	引張試験結果および考察	36
3.3.1	応力—ひずみ曲線	36
3.3.2	複合材料の破面観察結果および考察	40
3.4	Eshelby/Mori-Tanaka 理論を用いた引張剛性の解析	44
3.4.1	固有ひずみと Eshelby テンソル	44
3.4.2	Eshelby の等価介在物法	46
3.4.3	複合材料の剛性テンソルの導出	48
3.4.4	単一不均質物モデルの strain concentration tensor の導出	49
3.4.5	森・田中の平均場理論	50
3.4.6	介在物に配向がある場合の剛性テンソルの算出	51
3.5	CNT 配向の定量的評価	54
3.5.1	CNT 配向の評価方法	54
3.5.2	CNT 配向角の評価結果	59
3.6	配向分布関数の算出方法	62
3.6.1	2次元平面内で正規分布を仮定した場合の配向分布関数	62
3.6.2	2次元平面内で CNT の頻度分布を考慮した場合の 配向分布関数	63
3.6.3	3次元空間内で CNT の頻度分布を考慮した場合の 配向分布関数	63
3.7	配向分布関数の算出	63
3.8	CNT の補強効果検討結果	66
3.8.1	計算に用いるパラメータおよびアスペクト比の決定	66
3.8.2	計算による CNT 見かけ弾性率の算出結果および考察	68
3.8.2.1	CNT の非軸方向弾性率が 複合材料の弾性率に及ぼす影響	68
3.8.2.2	CNT の見かけ弾性率算出結果	74
3.9	考察	77
3.10	まとめ	78
第4章	カーボンナノチューブおよび複合材料のミクロ力学特性評価	
4.1	CNT の強度・弾性率の取得	80
4.2	CNT と樹脂間の界面強度取得試行とその問題点	84
4.2.1	界面強度取得装置(Nano-pullout system)	

目次

	および界面強度の計算方法	84
4.2.2	CNT/epoxy 複合材料における Nano-pullout 試験と その問題点	88
	4.2.2.1 Nano-pullout 試験用複合材料の製作	88
	4.2.2.2 界面強度取得における問題点	92
4.3	代替物を用いた界面強度の取得	93
	4.3.1 代替 CNT および樹脂	94
	4.3.2 SD-CNT/epoxy 複合材料の製作方法	95
	4.3.3 SD-CNT/epoxy 複合材料の界面強度取得結果および考察	96
4.4	まとめ	98
第5章	複合材料の損傷進展に関する実験的観察および評価	
5.1	損傷進展観察手法の提案	99
5.2	損傷進展の観察結果	104
	5.2.1 複合材料の引張試験結果	104
	5.2.2 損傷観察結果	105
	5.2.2.1 損傷の種類	105
	5.2.2.2 損傷の進行解析結果	108
5.3	損傷の進行に関する考察	109
	5.3.1 損傷の種類に関する考察	109
	5.3.1.1 CNT の内部破断に関する考察	109
	5.3.1.2 CNT の界面剥離に関する考察	111
	5.3.2 損傷の進行に関する考察	112
5.4	損傷観察の妥当性に関する考察	115
	5.4.1 CNT の multiple fracture 進行の定量化	115
	5.4.2 CNT の強度見積もりを用いた実験結果の妥当性検証	117
	5.4.2.1 CNT の強度見積もり方法	117
	5.4.2.2 CNT の強度見積もり結果および考察	119
5.5	まとめ	120
第6章	複合材料の損傷進展プロセスのモデル化	
6.1	複合材料の損傷進展モデルの提案	122
6.2	CNT/エポキシ複合材料の微視損傷進展評価モデル	123
	6.2.1 各種損傷の表現	124
	6.2.2 有限要素定式化	129
	6.2.3 R_{\min} 法を用いた損傷の相互作用の考察	131

目次

6.2.4 CNT のモデル化および周期セルシミュレーション	133
6.2.4.1 CNT の有限要素モデル	133
6.2.4.2 周期セルモデル	135
6.2.4.3 周期セルシミュレーションの定式化	135
6.3 損傷進展シミュレーション結果	137
6.3.1 主要パラメータの決定	137
6.3.2 界面すべりの有無	138
6.3.3 損傷進行評価結果	140
6.4 数値シミュレーション結果を用いた複合材料の設計指針構築	144
6.5 まとめ	149
第7章 結論	150
Appendix A eigen ひずみにより生じる変位と様々な形状の介在物に関する Eshelby Tensor	
Appendix B マトリックスの成分表記法	
Appendix C 数値解析モデルに関する各種検証	
Appendix D CNT の直径が複合材料の力学特性に与える影響	
参考文献	
本論文に関する研究発表	
謝辞	

第1章 序論

1.1 航空宇宙産業の発達と複合材料

近年における航空宇宙分野の目ざましい発達において、炭素繊維強化複合材料(Carbon Fiber Reinforced Plastics: CFRP)に代表される複合材料(composites)は多大な貢献を果たしている。複合材料は、加工・成形性、耐食・耐熱性に優れた樹脂を母材とし、ガラスや炭素等の繊維を添加後固めることで、母材のみでは実現できなかった優れた特性を持つ材料の設計が可能である。特に先述の CFRP は、炭素繊維を樹脂に添加することで、アルミニウムに代表される、従来航空機に用いられていた単一の金属材料ではなし得ないような軽量かつ比強度・比剛性を有する材料の実現が可能であり、そのため航空機・宇宙機のみならず、自動車産業など、様々な分野で適用が進められている[1]。

特に航空宇宙分野においては、機体重量の軽量化によるペイロードおよび燃費の向上が求められた結果として、CFRP の適用範囲が急速に拡大されてきた。Fig.1.1 に先進複合材料の航空機機体構造に占める割合の変遷を示す[2]。1982年に就航した Boeing 社の B767 においては、複合材料の占める割合は二次構造材の適用に限られたため約 3 wt.%程度であったが、1995年に就航した B777 では一次構造材への適用も始まり約 12 wt.%へと増加した[3]。以後、2007年就航の Airbus 社の A380においては約 25 wt.%, 2011年就航の B787においては約 50 wt.%が複合材料で占められている。また、国内にでは YS-11 以来 40 年ぶりの国産小型旅客機となる三菱重工業製の MRJ (Mitsubishi Regional Jet)の開発において約 30 wt.%の先進複合材料の採用が計画され、特に小型ジェット旅客機では初めて主翼・尾翼に CFRP を適用することで大幅な軽量化を実現することを目標として開発が進められてきた[4]。

ところが実際に CFRP に代表される長繊維複合材料を適用するにあたって、炭素繊維長が長く、かつ炭素繊維に伸縮性が無いため形状の複雑な構造の製造が困難であることが近年指摘されている。たとえば小型主翼機のストリンガーのように、曲面構造形状をもつ構造部材を製作すると、成形過程において繊維が座屈してしまい、しわなどの成形不良箇所が発生することが報告されている[4]。このように、CFRP のような長繊維を強化繊維とする複合材料は適用部位に制約があるのが現状である。

長繊維複合材料では成形が困難な複雑形状をもつ構造部材への適用を目的として、近年短繊維を強化繊維として用いた短繊維強化複合材料に関する研究が行われている。短繊維強化複合材料の特徴および問題点については次節以降で述べる。

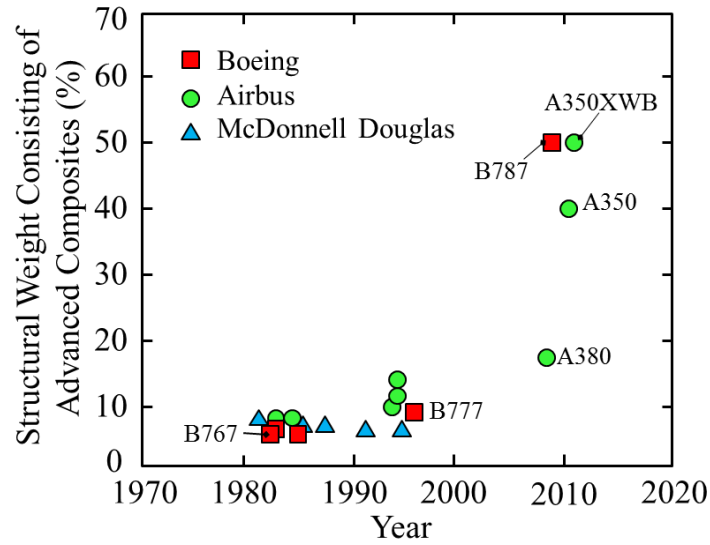


Fig.1.1 The historical change for the structural weight fraction of composites in the civil aircraft structure [2].

1.2 長繊維複合材料と短繊維複合材料

一般に複合材料には長繊維強化複合材料と短繊維強化複合材料の2種類が存在し、長繊維強化複合材料は繊維が直接引張・圧縮の荷重を受け持つのに対し、短繊維強化複合材料は樹脂と強化繊維の界面せん断を通じて荷重を伝達させることで繊維が荷重を負担する。本節では、長繊維強化複合材料および短繊維強化複合材料の具体例および基本的な考え方の違いについて説明し、またこれらの補強効果を検証する一般的な弾性率予測モデルについて説明する。

1.2.1 長繊維強化複合材料およびその弾性率予測モデル

長繊維強化複合材料の例としては炭素繊維強化複合材料があげられる。一般に長繊維強化複合材料は繊維が荷重を直接負担することによって力学特性が強化される。その弾性率を予測するにあたり、「樹脂と繊維間の界面接着は完全である」という仮定が用いられることが多い。その場合の一方向長繊維強化複合材料の引張方向弾性率は以下の複合則で与えられる[5].

$$E_c = (1 - V_f)E_m + V_f E_f \quad (1.1)$$

ここで、 E は弾性率、 V_f は繊維の体積含有率を表し、添字 c , m , f はそれぞれ複合材料、樹脂(matrix)、繊維を表す。

一般に CFRP に代表される長繊維強化複合材料は繊維を一方向に配向させた

状態で設計されるため、単層板においては式(1.1)を用いることでほとんどの弾性率を予測可能である。

1.2.2 短繊維強化複合材料およびその弾性率予測モデル

長繊維強化複合材料は比較的簡単な仮定が成立する一方で、短い炭素繊維などの短繊維を用いた複合材料は樹脂と繊維の間における界面を通して荷重を伝達する。短繊維強化複合材料では一般に繊維長が短く荷重負担の効率は樹脂と繊維間の界面接着特性および材料内部の繊維の配向・分散状態に大きく影響を受けることが知られている。この場合の弾性率予測モデルについて記述する。

1.2.2.1 界面接着特性および繊維配向が弾性率に及ぼす影響

短繊維強化複合材料の荷重の影響を表すのに広く用いられているモデルとして、シアラグモデル(shear-lag model)および Eshelby の等価介在物モデルがある。Eshelby モデルはシアラグモデルに比べ詳細な解を誘導できるが、数学的には厳密なものとなる。本節ではシアラグモデルについてのみ取り扱い、Eshelby モデルについては、第3章において述べることとする。

シアラグモデルは Cox によって始めて提唱された[6]。Cox の提唱したせん断による荷重伝達モデルを用いると、繊維の長さ方向の応力分布および界面せん断応力分布は以下のように書ける。

$$\sigma_f = E_f \varepsilon \left[1 - \cosh\left(\frac{nx}{r}\right) \operatorname{sech}(ns) \right] \quad (1.2)$$

$$\tau = \frac{n\varepsilon}{2} E_f \sinh\left(\frac{nx}{r}\right) \operatorname{sech}(ns) \quad (1.3)$$

ここで、 σ_f は繊維に負荷された応力を、 ε は繊維に負荷されたひずみを、 s はアスペクト比(=短繊維の長さ l / 直径 D)を表す。 n は繊維半径を r 、繊維から半径方向に十分離れた位置を R 、繊維のポアソン比を ν_m として、以下の式で表される無次元定数である。

$$n = \left[\frac{2E_m}{E_f(1+\nu_m)\ln(1/f)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.4)$$

$$f = \frac{\pi^2}{(2R)(R/3)} \quad (1.5)$$

式 (1.2), (1.3)により繊維軸方向の応力分布を求めると、Fig.1.2 に示す通り繊維

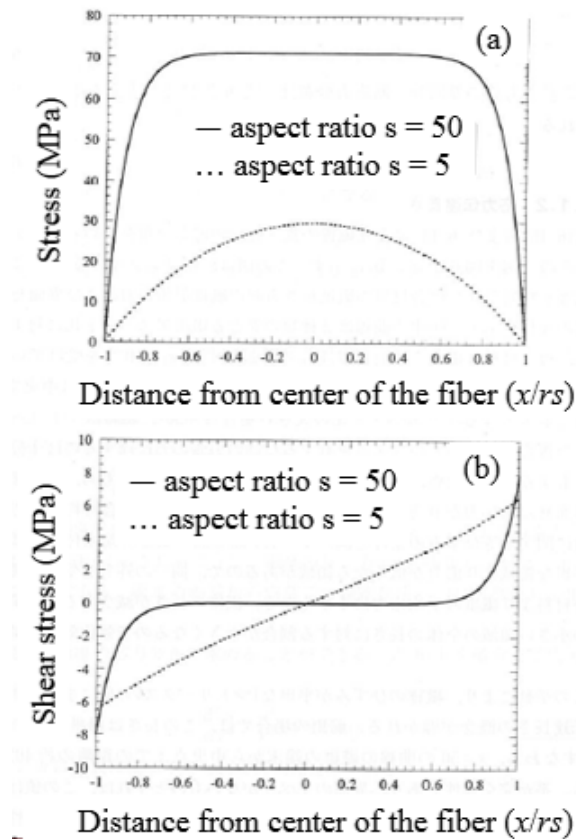


Fig.1.2 Sample for stress and shear distribution of fiber. (a) Stress distribution and (b) Shear distribution [5].

端に置いてせん断力が低下し，それが原因となって応力分布において荷重伝達が十分でない領域が繊維端に存在することがわかる．このため長繊維強化複合材料と比較して短繊維強化複合材料の力学特性は低下する．

また短繊維強化複合材料においては，強化繊維が1つの面に平行に並んでいないことが多い．強化繊維は一般に繊維の主軸方向(断面方向)の弾性率は非常に高いが，非軸方向(繊維径方向)の弾性率が著しく劣る異方性(anisotropy)を有しているため，引張方向における弾性率は長繊維のものに比べて低下することも指摘されている[5]．

1.2.2.2 短繊維強化複合材料における簡易弾性率予測モデル

前節で述べたとおり，短繊維強化複合材料の力学特性強化モデルを厳密に評価することは一般に困難であるが，界面が完全に接着していると仮定した場合，繊維配向を考慮した比較的簡易な式で複合材料の弾性率を予測可能であることが知られている．本節では，このうちCoxモデルおよびHalpin-Tsaiモデルについて記述する．

第1章 序論

Cox モデル[6]を用いると、短繊維における力の釣り合いから繊維が受け持つ応力分布を解析的に求めることによって、繊維が一方向に配向した複合材料の弾性率予測式として次式が得られる。

$$E_{comp} = (1 - V_f)E_m + \eta_l V_f E_f \quad (1.6)$$

ここで η_l は、繊維長 l が短いために生じる剛性低下を表し、次式で与えられる。

$$\eta_l = 1 - \left(\tanh \frac{1}{2} \beta l \right) / \frac{1}{2} \beta l \quad (1.7)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{2G_m}{E_f r^2 \ln(R_f/r)}} \quad (1.8)$$

ここで G_m はマトリックスのせん断弾性係数を表す。さらに、 $2R_f$ は繊維間隔を表し、理想的な正方配列を仮定すれば

$$R_f = \frac{r}{2} \sqrt{\frac{\pi}{V_f}} \quad (1.9)$$

となる。また、母材の等方性を仮定すれば

$$G_m = \frac{E_m}{2(1 + \nu_m)} \quad (1.10)$$

となる。

繊維の配向を考慮した場合の弾性率予測は Fukuda および Kawada らによって導出されている[7]。この場合の弾性率は繊維配向分布を考慮した配向係数 η_0 を用いて

$$E_{comp} = (1 - V_f)E_m + \eta_0 \eta_l V_f E_f \quad (1.11)$$

と書ける。ここで、繊維が完全に一方向に配向したとき $\eta_0 = 1$ であり、平面内のランダム配向の場合は $\eta_0 = 3/8$ 、三次元のランダム配向の場合は $\eta_0 = 1/5$ である。式(1.11)が最も簡易的な短繊維強化複合材料の弾性率予測式である。

もうひとつの短繊維強化複合材料の弾性率予測式として、Halpin-Tsai の式について述べる[8]。本来 Halpin-Tsai の式は複合材料において繊維の非軸方向における弾性率を簡易に予測する経験式として使用されるのが一般的であるが、主軸方向の力学特性予測のための適用も行われている[9]。

Halpin-Tsai のモデルを用いると、樹脂中に繊維を一方向に配向した複合材料

の弾性率は、短繊維のアスペクト比を用いて以下の式で表すことができる。

$$E_{comp} = E_m \frac{(1 + \eta \xi V_f)}{(1 - \eta V_f)} \quad (1.12)$$

ここで、 $\xi (=2l/D)$ は繊維のアスペクト比に関する係数であり、 η は以下の式で表すことができる。

$$\eta = \frac{E_f/E_m - 1}{E_f/E_m + 1} \quad (1.13)$$

樹脂中において繊維が完全ランダム配向している場合の弾性率は以下の式で表される。

$$\frac{E_{comp}}{E_m} = \frac{3}{8} \left(\frac{1 + \eta_L \xi V_f}{1 - \eta_L V_f} \right) + \frac{5}{8} \left(\frac{1 + 2\eta_T V_f}{1 - \eta_T V_f} \right) \quad (1.14)$$

ここで

$$\eta_L = \frac{E_f/E_m - 1}{E_f/E_m + \xi} \quad (1.15)$$

$$\eta_T = \frac{E_f/E_m - 1}{E_f/E_m + 2} \quad (1.16)$$

である。

1.3 短繊維強化複合材料の問題点とナノテクノロジー

短繊維強化複合材料においては、前節で説明したせん断による荷重伝達の効率および繊維の分散性・配向性の問題があり、そのため力学特性が低下する。これらの原因のため、短繊維強化複合材料が一次構造材として実用化された例は極めて少ない[10,11]。

この問題を解決する方法として、ナノテクノロジーを応用したナノ複合材料の研究が注目されている。ナノテクノロジーとは、ナノメートル(10^{-9} m)サイズに削るトップダウン型技術と、原子・分子をくみ上げるボトムアップ型技術両方の観点から、極微の世界を観察、操作する技術である。この技術はナノメートルサイズ材料に新規の機能を発現させる科学技術として発展してきた[12]。

一般的に物質は原子レベルの欠陥を多数有するため、欠陥周縁部に応力集中が起こり、そのため強度や剛性が低下する[13]。この問題に対しナノテクノロジー

一はボトムアップ型の技術によって物質を原子・分子サイズからくみ上げることが出来るため、欠陥の無い、あるいは少ない物質を作り出すことが可能であると考えられる。また、複合材料の強化材として用いた場合は比表面積が極めて大きく母材から強化材への荷重伝達をより効率的に行える可能性があるため、その適用が進められてきた[14,15]。特に、カーボンナノチューブ(Carbon Nanotubes: CNT)は後述する優れた力学特性を有しているため、成形性と力学特性を両立した複合材料の製作が期待されている。CNT(密度: $1.3 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$)はアルミニウム(密度: 2.7 g/cm^3)など従来航空機の構造材料に用いられてきた金属に比べ密度が小さく、かつ弾性率や熱・電気伝導特性に優れる。この性質を生かし、CNTを配合した複合材料の研究が進められている[16]。次節で、CNTの特徴について述べる。

1.4 カーボンナノチューブ(CNT)の構造および力学特性

本節では、カーボンナノチューブ(以下、CNT)単体の構造および力学特性について述べる。

1.4.1 カーボンナノチューブの発見

古くから炭素の同素体としてはグラファイトとダイヤモンドが知られていた。グラファイトは炭素原子の sp^2 結合により二次元的な構造をしており、ダイヤモンドは sp^3 結合による三次元的な構造をしている。以前は炭素の同素体はこの2種類だけと考えられてきたが、1985年、Kroto, Curl, Smalleyら[17]の研究グループにより、フラーレン(Fullerene) C_{60} が第三の同素体として発見された。Fig. 1.3 は C_{60} の模式図である。Kroto 等によるフラーレンの発見以降、フラーレンの合成方法について数多く研究されてきたが、中でもグラファイトを電極に繋げ、アークを飛ばしてグラファイトを蒸発させてフラーレンを生成するアーク放電法(Arc discharge method)は高効率な生成法として注目されていた。アーク放電法を用いると陽極側の蒸発したグラファイトのうち、およそ半分が気相中で凝縮し合成容器の内壁に煤として付着し、残りは陰極の先端に堆積物として凝縮する。フラーレンは内壁の煤中で多く存在することが確認されていた[18]。当時、研究の中心はフラーレンであったため陰極の堆積物は大きな関心を集めなかったが、1991年、飯島はその堆積物に注目し透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)で観察した結果、グラフェンシートを丸めて筒状にした構造が何層にも入れ子状になっている多層カーボンナノチューブ(Multi-Walled Carbon Nanotubes: MWNT)を発見した[19]。その後、1993年にはCNT

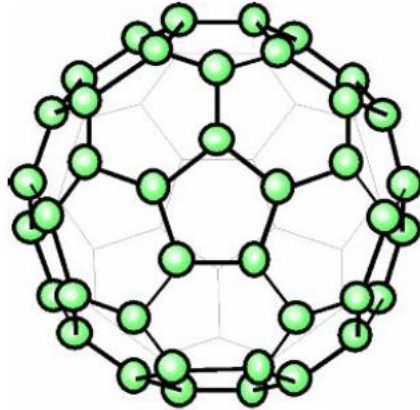


Fig. 1.3 Illustration of Fullerene C₆₀.

の中でも筒状構造が一層のみの単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotubes: SWNT)が発見された[20].

1.4.2 カーボンナノチューブの構造

カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube: CNT)は、炭素原子からなるグラフェンシートを巻いたチューブ状の物質である. Fig.1.4 (a), (b)に MWNT, SWNT の模式図を示す. CNT の直径は MWNT で数 nm ~ 数 10 nm, SWNT で数 nm 程度であり, 繊維長は数 μm と非常に大きなアスペクト比を有していた. さらに近年では, 繊維長が数 mm と, 更なる高アスペクト比を有する CNT の生成も報告されている[21].

1.4.2.1 SWNT の構造

SWNT の構造はグラフェンシートの巻き方によって幾何異性体が数多く存在し, それを一意に決定するのがカイラルベクトル(chiral vector)である. Fig. 1.5 にカイラルベクトルの概念を記す. カイラルベクトルによって, SWNT の直径, カイラル角(グラフェンシートの螺旋の角度), 螺旋方向のパラメーターが決定されるが, 物理的性質の多くは直径とカイラル角によって決定するため, 通常この二つが重要となり, 一般的に螺旋方向は無視される.

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

$$C = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (1.17)$$

と表す. n と m は整数である. このときチューブ直径 d_t , カイラル角 θ は n と m を用いて,

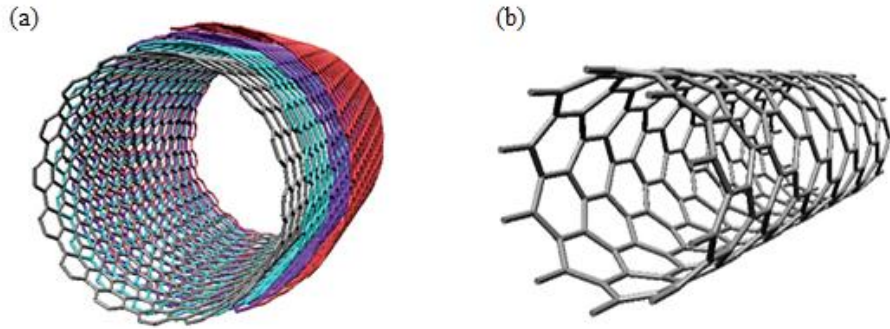


Fig.1.4 Illustration of (a) Multi-Walled Carbon Nanotube (MWNT) and (b) Single-Walled Carbon Nanotube (SWNT).

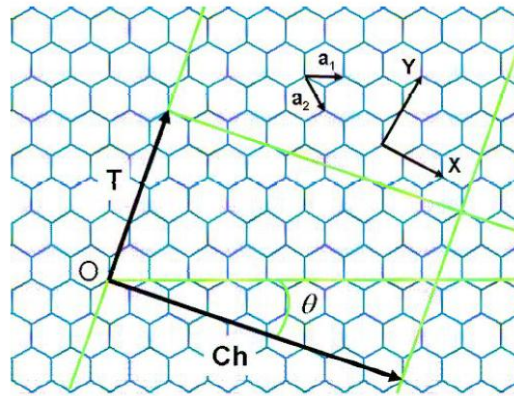


Fig.1.5 Labeling convention for SWNT.

$$d_t = \frac{\sqrt{3}a_{c-c} \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (1.18)$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad \left(|\theta| \leq \frac{\pi}{6}\right) \quad (1.19)$$

と表せる． a_{c-c} は炭素原子間の最安定距離 (0.142 nm)である．

カイラルベクトルを用いて，CNTの構造や，電気伝導特性などの特徴を表現することが可能である．本論文では詳細については省略するが，この領域についてはたとえば文献[22, 23]などが詳しい．

1.4.2.2 MWNTの構造

MWNTは，二~数十層のグラフェンを円筒状に巻いてできたチューブである．特に構成する層が二層のみの場合は，二層カーボンナノチューブ(Double-Walled

Carbon Nanotubes: DWNT)と呼び、区別する場合もある。MWNTの直径はおよそ数 nm から数十 nm の範囲にあり、長さは数 μm 以上ある。各層の層間距離は、理想的なグラファイト結晶における面間隔(0.3354 nm)より2%ないし3%伸びていることが知られている[22,23]。この広がった面間隔は乱層構造の炭素に特有のものである。MWNTを構成する円筒の曲率がそれぞれ異なることおよびカイラル角が一本のチューブの中でも複数種類存在することにより、必然的に上下の層の間で原子の相対的位置のずれと方位のずれが生じる。そのため、理想的なグラファイトにおける六方晶積層構造を保つことができず、乱層構造炭素と同じように層間の距離が広がる。実際にTEMを用いてMWNTの構造を詳細観察した結果、MWNTの層間距離が0.34 nmである実例が報告されている[24]。

1.4.3 カーボンナノチューブの力学特性

SWNTおよびMWNTの力学特性取得はこれまでに解析的・実験的に広く行われている。Table.1.1に、既存の研究において実験的・解析的に取得されたCNTの弾性率・強度の例をまとめて示す。Table.1.1の結果が示すとおり、弾性率は約0.5~1.3 TPa、強度は10~100 GPa程度であり、従来の炭素繊維と比較しても非常に優れた力学特性を有していることが報告されている。このように、CNTは既存の繊維材料に比べて優れた力学特性を有していることから、樹脂中に添加することによって既存の短繊維強化複合材料に比べ力学特性を向上させることが可能である材料として近年大きな注目を集めている。

Table.1.1 Young's modulus and Strength of CNT reported by previous literatures.

Type of CNT	Young's modulus (TPa)	Strength (GPa)	Measurement method
MWNT	0.40 - 4.15 (ave. 1.8)	-	CNT's vibration [25]
MWNT	1.28 (± 0.59)	-	Direct measurement [26]
MWNT	1	-	Bending observation [27]
MWNT	0.81 (± 0.41)	-	Direct measurement [28]
MWNT	0.27 - 0.95	11 - 63	Direct measurement [29]
MWNT	0.91 (± 0.18)	150 (± 45)	Direct measurement [30]
MWNT	0.45 (± 0.23)	1.72 (± 0.41)	Direct measurement [31]
SWNT	1.19		Empirical force constant model [32]
SWNT	-	200	Fracture of CNT [33]
SWNT	1.2	-	Direct measurement [34]
SWNT	1	-	Direct measurement [35]
SWNT	-	45 (± 7)	Direct measurement [36]
SWNT	0.9 - 1.03	-	Molecular Dynamics [37]
SWNT	0.9 - 1.3	-	Molecular Dynamics [38]

1.5 CNT 強化複合材料に関する既往の研究

前節で、CNT の力学特性が非常に優れており、そのため樹脂に添加する強化材としての利用が期待されていることは述べた。本節では、実際に樹脂中に添加し力学特性評価を行った既往研究および問題点について述べる。

1.5.1 CNT 分散複合材料に関する既往研究

CNT の強化繊維としての可能性を初めて実証した例としては Schadler らの研究が挙げられる[39]。L.S.Schadler らは、MWNT5 wt%/Epoxy ナノ複合材料に対して引張、圧縮試験および、両試験中のラマン散乱測定を行った。その結果、引張弾性率はエポキシ樹脂単体では 3.1 GPa であるのに対し、MWNT を添加した材料においては 3.71 GPa と上昇した。また、引張試験でのラマンスペクトルのピークの上昇は圧縮試験時のものと比べて非常に小さくなることが報告された。

CNT 含有量の上昇に伴い弾性率等の力学特性が向上することは、先述の研究以外にも数多く報告されている[40-43]。しかし、CNT 含有量の増加に対する力

学特性の上昇は CNT の質量含有率(M_f)が小さい場合は成り立つが、 M_f が大きくなると逆に力学特性が低下する例も報告されている[44].

これらの原因として、Shadler らは MWNT の最外層と樹脂との接着が悪く荷重伝達が十分に行われていない、もしくは接着が十分であっても、CNT 内部層と最外層との間の接着性が比較的弱いため、CNT 全体で荷重を負担することができない、さらには層間でのすべりなどが起こっている可能性を指摘している[39]. また、樹脂中の CNT の凝集体の増加や、母材となる樹脂中に CNT を分散した際に樹脂の粘度が高くなることによって、成形時のボイド等の欠陥の除去が困難になることも力学特性の向上を妨げる要因として指摘されている[42,45].

これらの問題点に対する解決方法として、CNT と樹脂の界面での接着性に関しては、CNT の表面に化学的な処理を施すことにより複合材料の力学特性を向上させた例が多く報告されている[46-48]. また、CNT の凝集や分散・配向性といった問題点についても、ダイガスト成形やマイクロトームカッティング法などによりその特性改善を試みた例が報告されている[49,50]. しかしこれらの研究は複雑な制御法を用いており、コストの問題が予想されることから、より簡単に配向制御を行う方法の確立が求められている.

1.5.2 配向 CNT シートの複合材料への応用に関する既往研究

CNT 分散型の複合材料は、CNT の極めて優れた力学特性を十分に活かすことはできなかった. その原因としては、前節で述べたように、CNT と樹脂の界面での接着性、CNT の配向性および低含有量が挙げられる.

高含有量化の問題に対する検討例としては、CNT によって構成されたバッキーペーパー(Bucky paper)を用いた複合材料の製作が挙げられる[51]. バッキーペーパー上の CNT は粉末状でなく結合体による薄膜のような状態であるため、従来の CNT を樹脂中に混練し分散させる成形方法ではなく、樹脂を含浸させることで、従来のものに比べ高い含有量を有する CNT 強化複合材料が実現可能であることが報告されている[51].

さらに近年、繊維の配向性と高含有量を両立する複合材料製作のための画期的なアプローチとして、化学気相成長(Cheical Vapor Deposition: CVD)法により基板から垂直に成長させた垂直配向 CNT(Vertically Aligned CNT: VA-CNT)を利用する試みがなされている. P.D.Bradford らは、VA-CNT を基盤の上から斜めにプレスし繊維方向を揃えた配向 CNT シート(Aligned CNT sheet)を作製する Shear pressing 法を提案した[52]. Fig.1.6 (a)~(c) に Shear pressing 法による配向 CNT シート作成の様子を示す. 複合材料は作成した配向 CNT シートにエポキシ樹脂を含浸させることで製作され、その結果 CNT の質量含有率(M_f)が 32 wt.%, 弾性率 22.3 GPa, 強度 402 MPa と、既存の研究と比較して非常に優れた力学特性を示し

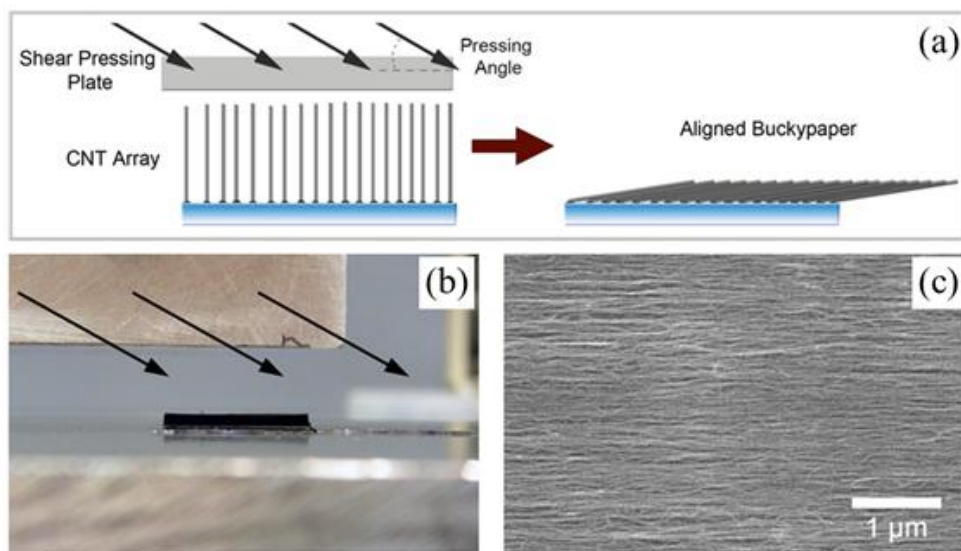


Fig.1.6 Overview of process of shear pressing CNT arrays showing: (a) a schematic of the morphology of the array before and after shear pressing, (b) close up of the parallel plates right before the array is shear pressed, (c) SEM image of the end of the preform showing the alignment of CNTs [52].

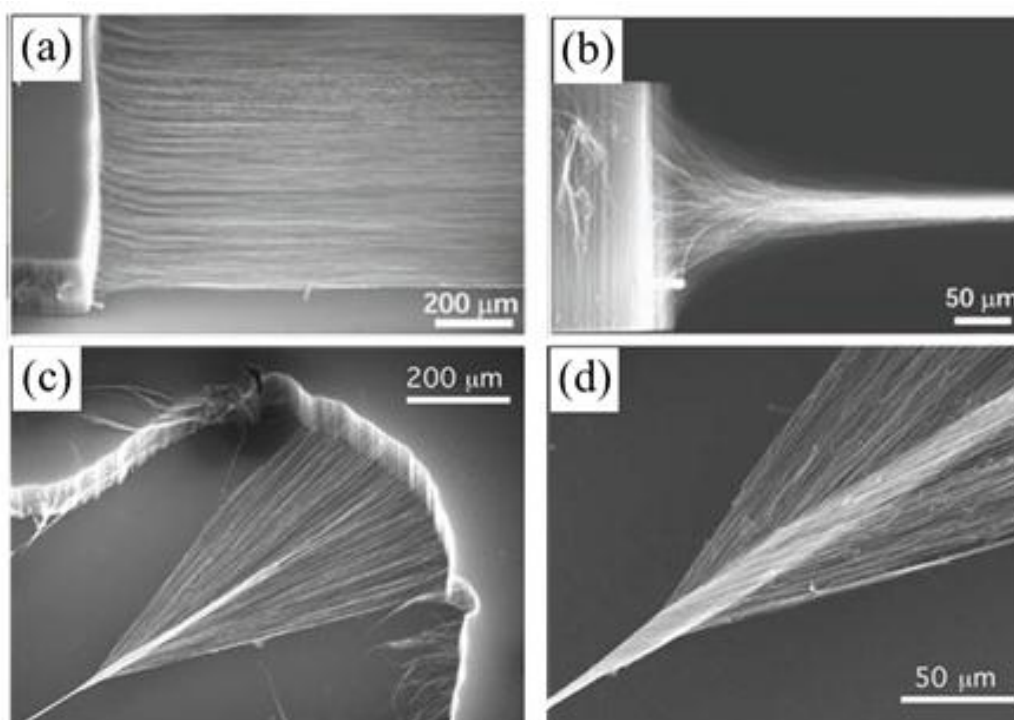


Fig.1.7 SEM images showing a web and yarn. (a) at a 35° angle with respect to the array plane, (b) view for substrate horizontally, (c) overview of a web twisted into yarn and (d) close up of twisted point[54,55].

た複合材料の製作結果が報告されている[52].

このように, VA-CNT を用いて繊維の一方配向性と高い含有量化を実現した例は他にも報告されており, Bradford らの研究と同様に力学, 熱, 電気特性の飛躍的な向上に繋がることが示されている[53]. しかし, これらの方法の欠点として, 得られる複合材料の大きさが VA-CNT の基盤の大きさに制限されてしまうことが挙げられる.

そのため, 新たな手法による大型配向 CNT シートの作製法として M.Zhang らによる研究が注目されている. M.Zhang らは, VA-CNT の一端から CNT をつまみ, 基盤に平行な方向に引き出すことにより CNT が連なって引き出される現象を利用した CNT 紡績糸(CNT Yarn)について報告していた[54]. 引き出された CNT はウェブ(Web)と呼ばれ, 引き出し方向に CNT の配向が揃うことから, Fig.1.6 (c) に示したような配向 CNT シートへの応用についても検討され, 実際に製作が試みられている[55]. Fig.1.7(a)~(d) に VA-CNT の一端から CNT を引き出した Web および Yarn の走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)写真を示す. 実際に, Web を利用した配向 CNT シートを用いて複合材料を試作し, 力学特性を取得した例が近年報告されている. 以下にその実例を示す.

Q.F.Cheng らは, Web を 4000 層積層させた配向 CNT シートを用いて RTM (Resin Transfer Molding) 法により複合材料を製作した[56]. 得られた複合材料の繊維含有量は 16.5 wt.% であり, 弾性率は 20.4 GPa, 強度は 231 MPa と, それぞれエポキシ樹脂の 7.2 倍, 1.6 倍であった. 続いて, 複合則から CNT の実効的な弾性率および強度の見積もりを行った結果, 弾性率が 180 GPa, 強度は 1452 MPa となった. これらの値は既存の CNT 分散型複合材料と比較すると極めて高い値であるが, 文献[25-38]で示したような, 一般的に報告されている CNT の特性よりは低い値となっている.

また, 配向 CNT シート単体では軽量である故に取扱いが難しい. CFRP の場合, 炭素繊維を未硬化の樹脂等をバインダーとして含浸させたプリプレグを用いて複合材料積層板等の成形を行っており, 配向 CNT シートに対しても中間材料であるプリプレグの製作が検討されてきた. その一例として, 小笠原らは, 一般的な CFRP に広く用いられているエポキシ樹脂を離型紙に均一に塗布したフィルム上の樹脂シートを用いることで, ホットメルト法 (Hot-melt method) によりプリプレグを容易に製作する手法を確立した[57]. 本手法を用いることで, 複合材料の厚み方向に CNT がほぼ一様に分布したプリプレグの製作が可能であることが報告されている. このようなプリプレグの製作が実現したことにより, 配向 CNT シート単独の場合よりも取扱いが容易になり, かつ賦形性の向上などの利点から幅広い応用に期待が持たれている. また, 得られた複合材料の力学特性から CNT の見かけ弾性率を見積もったところ, その値は 250~380 GPa であ

り、こちらの成形法においても CNT の見かけ弾性率は既存の報告例に比べ高い値を示すことが報告されている。

1.6 CNT 強化複合材料の問題点

CNT 強化複合材料は、CNT の長さが最大でミリメートルオーダーと短いことから、短繊維強化複合材料として取り扱われる場合が多く、そのため短繊維強化複合材料における問題点と重複する場合が多い。しかし CNT 強化複合材料は、CNT の持つ特殊な構造故に、既存の短繊維強化複合材料における問題点に加え、CNT と樹脂の界面接着特性といった問題点についても考慮する必要があると考えられる。本節では、既往の研究によって明らかとなった CNT 強化複合材料の問題点について改めて整理する。

1.6.1 CNT のアスペクト比の問題

CNT のアスペクト比は、短繊維強化複合材料の強化理論と同様重要な因子であると考えられる。Cox によると、既存の短繊維においては、アスペクト比は 10~100 を超えると、その補強効率はほぼ長繊維に等しくなることが報告されている[6]。一般的な CNT のアスペクト比は 100~1000 と非常に高い値であるため、この問題はすでに解決されていると考えても差し支えないと思われる。しかし、このアスペクト比が複合材料の力学特性強化効率の影響に及ぼす影響について定量的に評価した例はほとんど存在しない。

1.6.2 CNT の分散・配向性の問題

続いて、CNT の分散・配向性の問題について考える。この領域においては、文献[39-45,49-57]に示したように、非常に多くの研究が行われている。

CNT の分散性が悪く、凝集してしまう場合は、その領域において CNT は界面領域におけるせん断力によって荷重をうまく受け持てなくなるため、補強材としての役割を果たせず、逆に欠陥や空孔と同じ存在になってしまう。そのため、CNT が樹脂中に均一に分散していることは、CNT 強化複合材料にとって重要な因子のひとつであると考えられる。

また、CNT の配向性についても重要な因子であると考えられる。CNT は既存の強化繊維と同様に著しい異方性を有しているため、特に航空宇宙分野においては、CNT が引張方向に一方向に配向していることがその優れた力学特性を生かす上で重要であると考えられている(ただし、均一分散・ランダム配向を有する等方性複合材料の製作を試みる場合はその限りではない)。そのために配向を揃えた CNT 強化複合材料の製作が試みられている。特に、文献[54-57]に示したような、配向 CNT シートを用いた複合材料の製作は、将来的に大型の構造部材

への適用が可能であることが期待され、大きな注目を集めている。

1.6.3 CNT と樹脂間の界面接着特性に関する問題

最後に、CNT と樹脂間の界面接着特性および層間でのすべりといった問題は、CNT 強化複合材料の力学特性強化メカニズムを理解する上で非常に重要な問題であると考えられる。この領域については、実験的・理論的にさまざまなアプローチがとられている。Table.1.2 は CNT 含有複合材料の界面接着特性について、実験的・解析的に取得された既往研究をまとめたものである。CNT と樹脂間の界面強度は、おおよそ数 MPa から数百 MPa の範囲に広く分布している。しかしこれらの値のうち実験的に求められたもののほとんどは、CNT と樹脂間の界面強度測定を「実際に観察しながら」「直接的に」求められたものではないことに注意する必要がある。その現状を踏まえて、F. Deng および筆者らは、CNT と樹脂間の界面強度を「実際に観察しながら」「直接的に」測定する装置を開発し、実際に MWNT/熱可塑性樹脂ポリエーテルエーテルケトン(Poly Ether Ether Ketone: PEEK)複合材料における界面強度を測定した[69,70]。その結果、CNT と樹脂間の界面強度は、CFRP など既存の繊維強化複合材料における界面強度に比べきわめて低いことが実験的に示された。

界面強度が低いことは、CNT の優れた力学特性を十分に生かせていないことを意味している。そのため既往研究においてはその界面接着特性を向上させる研究が数多く行われてきた[46-48]。しかしこれらの研究報告だけでは、CNT と樹脂間の界面領域における荷重伝達機構を詳細に論ずることはできない。

この領域については、界面剥離と界面すべりを考慮したモデルの提唱および基礎的な検証が行われている[71-73]。特に T. Ogasawara らによって提唱された、「CNT と樹脂間における界面の剥離とすべり」を同時に考慮したモデルによって、引張荷重負荷時の複合材料中における CNT の挙動を予測する試みがなされている。本モデルは、CNT と樹脂間の局所的な界面強度がとある値に達すると、その領域では界面すべりが発生し、界面すべりが全体に分布すると、界面が完全に剥離する、というモデルである。短繊維における界面強度分布およびすべりの発生概念を Fig.1.8 に示す。本モデルを用いて、樹脂および複合材料の応力-ひずみ曲線を比較した結果予想される CNT と樹脂間の界面強度は、実測された界面強度と比較的よい一致を得ている[70,73]。

Table.1.2 Interfacial shear strength reported by previous literatures.

Matreials	Interfacial shear strength (IFSS, MPa)	Measurement method
MWNT/polyethylene	2.0	Molecular Dynamics[58]
MWNT/crystalline polyethylene	2.8	Molecular Dynamics[59]
MWNT/cross-linked crystalline polyethylene	110	Molecular Dynamics[59]
CNT/PS	186	Molecular Dynamics[60]
CNT/epoxy	138	Molecular Dynamics[60]
CNT/PS	160	Molecular Dynamics[61]
MWNT/epoxy	2.0 (τ/σ , $AR = 12.8$)	Shear lag[62]
MWNT/polyethylene-butene	10-90	AFM[63,64]
MWNT/epoxy	35-380	AFM[65]
MWNT/polycarbonate	No information	SEM/NMS[66]
MWNT/epoxy	500	TEM[67]
SWNT/PVA	188	RMN[68]
MWNT/PEEK (fracture surface)	4.0	SEM/NMS[69]
MWNT/PEEK fracture surface hot-pressed sample	3.5-7 (6-14)	SEM/NMS[70]

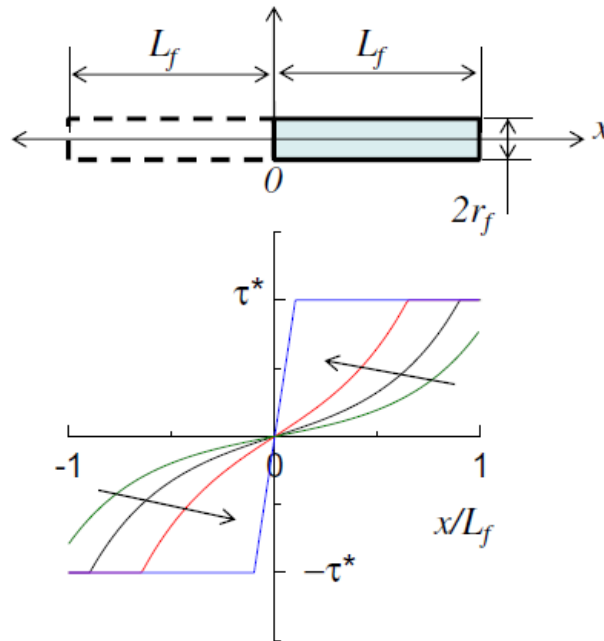


Fig. 1.8 Schematic drawing of a shear-lag model and shear stress distribution along a fiber in short fiber composites [73].

1.7 研究目的

CNT 強化複合材料の力学特性強化機構において、1.6 節で述べたような、CNT の分散性・配向性・界面接着特性が重要な役割を果たしていることは広く知られている。しかし、これらが CNT 強化複合材料の力学特性にどのような影響を及ぼしているのか、といった問題については、CNT のサイズが非常に小さいために、実験的・解析的なアプローチによる研究がほとんど行われていないのが現状であり、また、CNT 自身の特性、たとえば、CNT の弾性率や強度などが力学特性に及ぼす影響についても、実験的・解析的な研究は少なく、この領域に関して理解することは、今後 CNT 強化複合材料の設計指針を与える上で重要な因子になることが考えられる。

そのため本研究では、CNT 強化複合材料を対象に、複合材料の弾性率・強度といったマクロな力学特性強化機構を、先述の CNT と樹脂間の界面特性、CNT の弾性率・強度といったミクロな力学特性と関連付けて実験・解析の両方の立場から解明することを目的とする。

本研究では、CNT として、文献[54-57]に示したような、配向 CNT シートを用いる。その理由として、

1) 既存の分散型 CNT 強化複合材料に比べ、CNT の分散性・配向性の制御が容

易であること、

2) 複合材料の製作方法が従来の樹脂と混練する方法と異なり樹脂を含浸させるため高体積含有率化への期待が持たれていること、

3) CNTの配向が揃い易いことから、解析モデルの構築・比較検討が容易であることが挙げられる。

1.8 本論文の構成

本論文の構成は以下のとおりである。

第1章「序論」では、研究背景および本研究と関係のある既往の研究について述べ、本研究の目的について示した。

第2章「配向カーボンナノチューブを用いた複合材料の製作」では、本研究で用いる実験材料、複合材料の成形方法および成形した複合材料の繊維含有量の測定方法について述べる。

第3章「複合材料のマクロ力学特性評価および弾性率向上予測モデルの構築」では、高い繊維含有量を有する複合材料を試作し、引張試験後の破面観察から成形性の評価を行う。さらに、引張試験から得られた応力ひずみ関係より、繊維含有量が力学特性に及ぼす影響について考察する。続いて、繊維形状の定量的評価を試みる。その結果を元に Eshelby / Mori-Tanaka 理論から弾性率の理論を算出し、材料内の繊維形状が力学特性に及ぼす影響について考察し、既存研究の値との比較を行い、その補強効率について論じる。また、Eshelby/Mori-Tanaka 理論の適用に当たって用いた繊維のアスペクト比の計算は、第5章以降の応力-ひずみ曲線と複合材料の損傷進展の関係を考察するため必要な知見である。

第4章「カーボンナノチューブおよび複合材料のミクロ力学特性評価」では、CNT単体の弾性率・強度といったミクロな力学特性、およびCNTと樹脂間の界面強度を直接測定することによって、第5章以降で行う複合材料の損傷進展およびそのプロセスのモデル化のために必要な、CNTのミクロな領域の情報を取得する。ここで得られた界面強度の値は、第5章・第6章において行った損傷の進展に関する考察・また数値解析モデルの構築における基本的なパラメータの決定につながるため、これも重要な知見である。

第5章「複合材料の損傷進展に関する実験的観察および評価」では、引張試験過程中における複合材料の内部を直接観察することによって、その損傷進展を定量的に評価することを試みる。その損傷の種類、特にCNTと樹脂間の界面領域における着目し、その損傷進展および損傷進展と応力-ひずみ曲線の関係を実験的に議論する。観察された個々の損傷と力学特性の関係について論ずるに当たり、第3章、第4章で得られた複合材料のマクロな力学特性、ミクロな力学特性を用いて考察を行う。このようにして、複合材料の力学特性強化機構に関して実験的な知見を与え、これをまとめる。

第6章「複合材料の損傷進展プロセスのモデル化」では、第5章までに得られた知見を元に、複合材料の損傷進展および力学特性強化プロセスを、有限要素法を用いた数値解析モデルによって再現することを試み、その妥当性について検証する。さらに、本解析モデルを用いて、配向CNTシート含有複合材料の設計指針について、一定の方針を与えることを試みる。

第7章「結論」では本研究で得られた成果をまとめ、配向CNTシート強化複合材料の力学特性強化機構について、一定の知見を与える。

第2章 配向カーボンナノチューブを用いた複合材料の製作

本章では、本研究で用いた配向 CNT シートおよび樹脂について説明し、続いてそれらを用いた複合材料の製作方法について述べる。2.1 節では母材となるエポキシ樹脂および配向 CNT シートの製作方法の詳細について、2.2 節ではホットメルト法を用いた複合材料の製作方法について説明する。また、2.3 節で複合材料における繊維体積含有率 V_f の測定方法について述べる。

2.1 CNT およびエポキシ樹脂

本節では、研究において使用した CNT およびエポキシ樹脂について説明する。特に CNT においては、生成された CNT から配向 CNT シートを製作するプロセスについて詳細を述べる。

2.1.1 CNT アレイおよび配向 CNT シートの製作

本研究では、配向 CNT シート作製のための VA-CNT アレイとして、静岡大学井上らが提案した、熱化学気相成長(Thermal Chemical Vapor Deposition: 熱 CVD)法を用いて生成されたものを使用した[74,75]。アレイの製作に用いる熱 CVD 装置の概略図を Fig.2.1 に示す。井上らの提案した熱 CVD 法は、CNT の生成触媒と炭素源に、それぞれ塩化鉄(FeCl_2)粉末とアセチレン(C_2H_2)を用いることで、約 0.1 mm/min と非常に高い成長速度と、繊維長が 1 mm ~ 2 mm と長尺な CNT の生成が可能であるという特徴を併せ持つ。触媒と炭素源の間には以下の様な反応が生じていると考えられている。



触媒である FeCl_2 の気化温度は約 820 °C であり、ガス化した触媒とアセチレンから炭化鉄(FeC_2)と塩化水素(HCl)が発生する。その後、炭化鉄が CNT 成長の核となりそこから CNT の成長が開始すると考察されている。

実際に CNT を生成する方法については以下のとおりである。反応基盤として用いる石英基盤($25 \times 50 \text{ mm}^2$)をエタノールで脱脂・洗浄後、石英製の内管中央部に塩化鉄触媒 0.5 mg と共に基盤を投入する。次に外管を閉じ、約 30 分かけて管内の真空引きを行う。真空引き完了後、820 °C まで昇温した後炭素源である C_2H_2 の供給を開始する。 C_2H_2 の流量は、初期値が 200 sccm から、反応管内の圧力を

第2章 配向カーボンナノチューブを用いた複合材料の製作

約 4.0×10^2 Pa を維持するよう調整しながら 400 sccm まで上昇させる。C₂H₂ の流量を調節後、FeCl₂ 触媒が不活性になるまで CNT を成長させることにより、VA-CNT アレイが製作される。本手法によって製作された VA-CNT アレイの SEM 写真の一例を Fig. 2.2 に示す。CNT が石英基板上に垂直かつ大量に合成されていること、また Fig.2.2 右側のとおり、VA-CNT から CNT を基板に平行な方向に引き出すことが可能であることがわかる。本実験で使用した VA-CNT の繊維長は約 1 mm である。CNT 単体のミクロな観察結果については後述する。

次に、VA-CNT アレイを用いてウェブを引き出し、それを巻き取って配向 CNT シートを製作する方法について説明する。配向 CNT シート製作のための巻き取り装置には Pacific Bay 社製の Rod wrapper RW-XL を用い、引き出したウェブの巻取りはポリテトラフルエチレン (Polytetrafluoroethylene: PTFE) 製のスプール ($\phi = 30$ mm) に台紙 (キムワイプ、日本製紙クレシア製) を巻きつけることによつて行った [57,76]。巻き終えたウェブは、エタノールを噴霧して収縮させた後、ドライヤーを用いて乾燥させ、台紙を切り開いて配向 CNT シートとして形成した。配向 CNT シートの製作の様子を Fig.2.3 に、製作した配向 CNT シートのマクロ写真および SEM 写真を Fig.2.4 (a), (b) に示す。Fig.2.4 (a) に示した通り、台紙を切り開いた状態における配向 CNT シートの大きさはおよそ 25×90 mm² である。また Fig.2.4 (b) から、配向の乱れた CNT が少々観察されるものの、CNT はおおよそ画面左から右に配向していることがわかる。

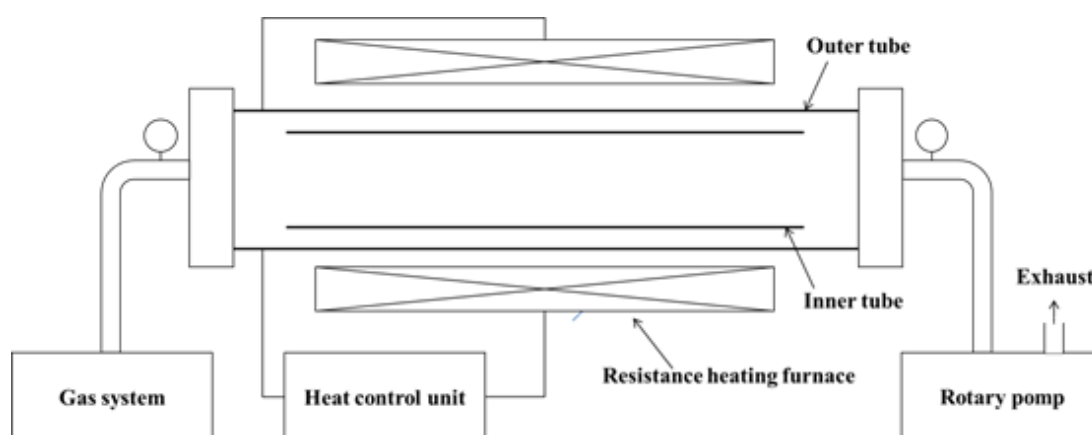


Fig.2.1 Illustration of thermal chemical vapor deposition system [73,74].

第2章 配向カーボンナノチューブを用いた複合材料の製作

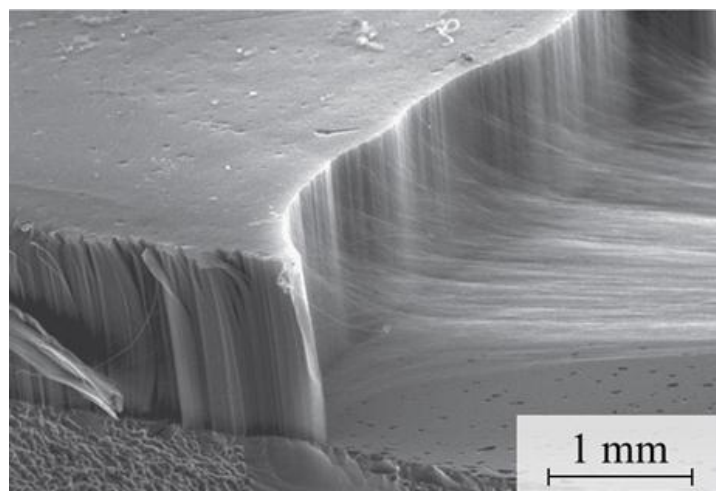


Fig.2.2 SEM micrograph of VA-CNT array [73,74].

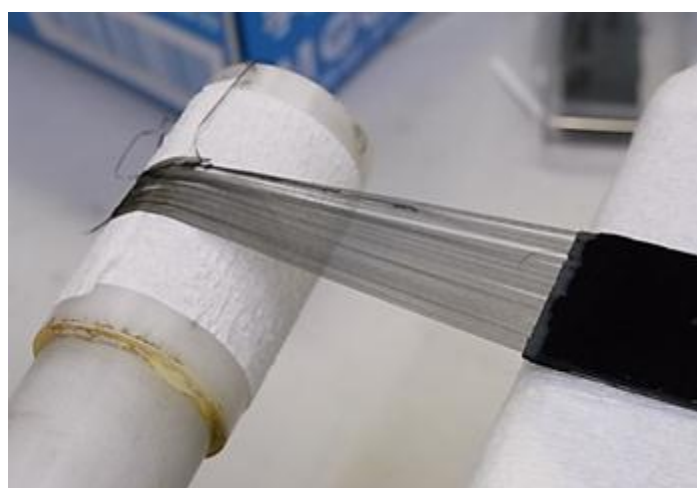


Fig.2.3 Photograph of rewinding CNT Web from VA-CNT array [75].

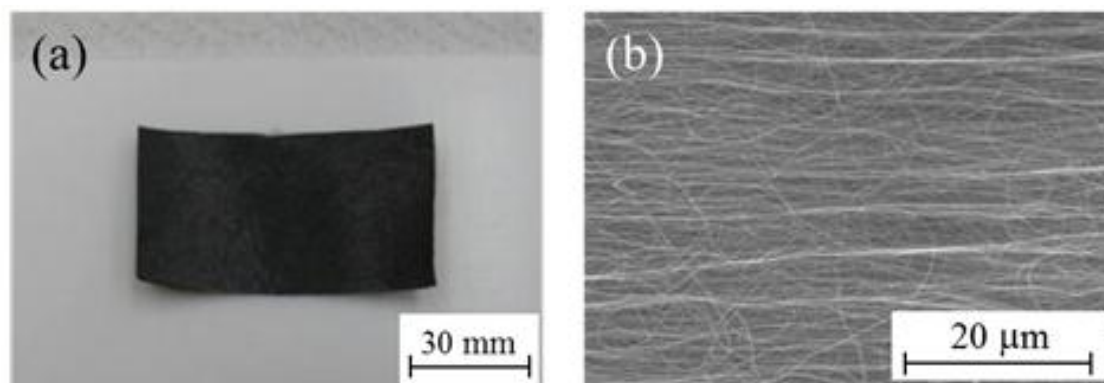


Fig.2.4 (a) Photograph and (b) SEM image of Aligned CNT sheet [76].

第2章 配向カーボンナノチューブを用いた複合材料の製作

CNT の直径および結晶性に関する詳細な観察は TEM 観察によって行われている[76]. 以下にその方法を記す. 製作した配向 CNT シートの一部をエタノール中に超音波分散後, 多孔付きカーボン支持膜 Cu メッシュ上に滴下・乾燥させ観察材料とした. 観察は日本電子 (JEOL) 製 JEM-4010 を用い, 加速電圧 400kV で行った. Fig.2.5 (a)~(c)にその観察結果を示す. CNT は MWNT の構造を有しており, Fig.2.5 (a)に示した TEM 写真から CNT の直径を測定した結果, その値は 40 ~ 60 nm 程度(平均約 50 nm), 内径は約 10 nm 程度であった. また, CNT 中には Fig.2.5 (b)中の点線で囲った部位に見られるような, 成長の過程で FeCl₂ の触媒金属を吸い上げたと思われる場所や, Fig.2.5 (c)に示した CNT の結晶構造が崩れている箇所が観察された.

続いて, レーザーラマン顕微鏡(Laser Raman Microscope: LRM)によって CNT の結晶性を計測した結果について記す [76]. 装置として RENISHAW 製 InVia Reflex を用い, 励起波長は 532 nm で行った. 測定結果を Fig.2.6 に示す. 1592 cm⁻¹ 付近の一番大きなピークは G バンドと呼ばれ, グラファイトの六員環構造に由来するスペクトルである. また, 1355 cm⁻¹ 付近の小さなピークはグラファイト内面の乱れ, および欠陥の存在を示しており, D バンドと呼ばれている. G バンドと D バンドのスペクトルの強度比(G/D 比)が大きいほど, CNT の結晶性が高い傾向を示すことが知られている[77]. Fig.2.6 から, G バンドと D バンドのスペクトルの強度比(G/D 比)を計算したところ, その値は 3.96 であった. 既往研究について過去に報告されている SWNT の G/D 比は, 非常に結晶性の高い場合 20 以上である[77]が, MWNT の G/D 比は 0.5 ~ 1.3 の範囲であり[78,79], 従って本研究で用いる CNT の結晶性は一般的な MWNT と比較して高いことが示された.

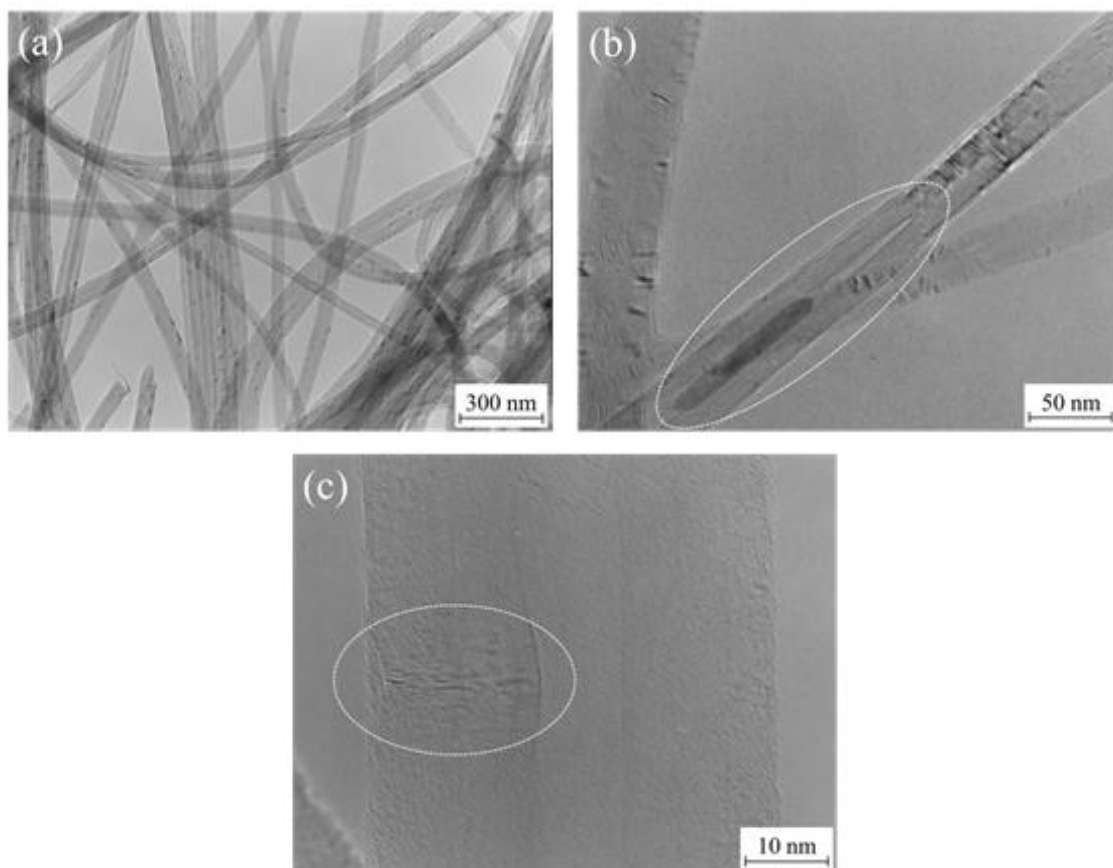


Fig.2.5 TEM images of CNT, (a) low magnification, (b) metallic catalyst trapped in CNT and closed inner tube, (c) defective crystal structure of grapheme [76].

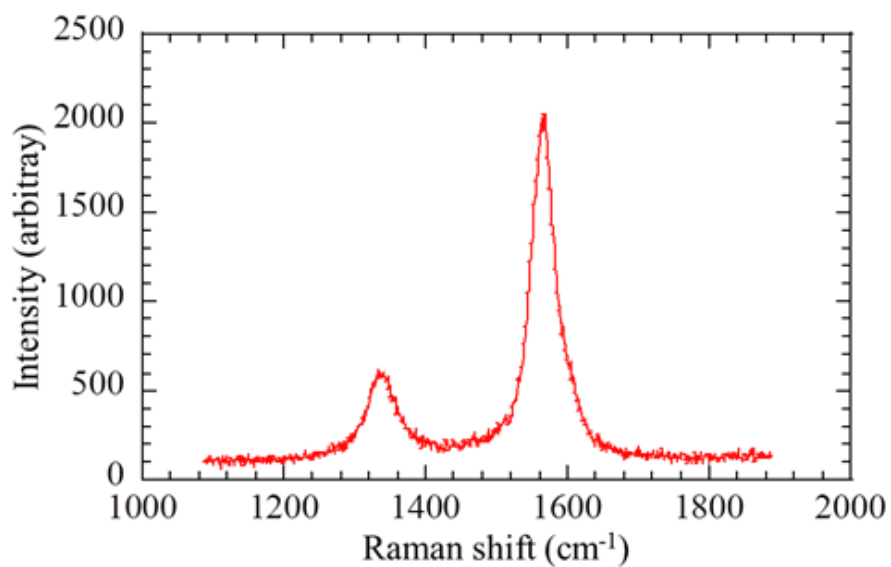


Fig.2.6 Raman spectra of aligned CNT sheet [76].

2.1.2 エポキシ樹脂

本研究では、複合材料の母材となる樹脂として有沢製作所製のエポキシ樹脂 (epoxy)を用いた。この樹脂は一般的に CFRP の母材として広く用いられているものであり、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、芳香族アミンの硬化剤を混合したものである。樹脂硬化条件は 130 °C, 90 分である。これらの混合樹脂を離型紙に 30 g/m², 樹脂部分の厚さ 25 μm で均一に塗布されたものを、後述するホットメルト法 (hot-melt method) のためのエポキシ樹脂シートとして用いた[57,76]。Fig. 2.7(a), (b) に一般的なビスフェノール A 型およびノボラック型のエポキシ樹脂の構造式を、Fig.2.8 に実際に用いたエポキシ樹脂シートを示す [76]。

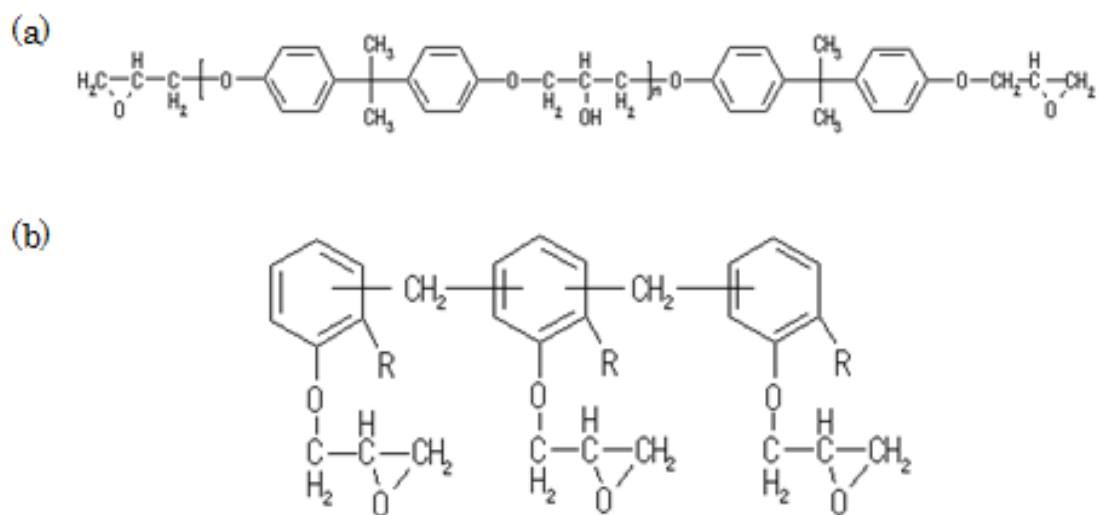


Fig.2.7 Illustration of (a) bisphenole A-type epoxy and (b) Novolac epoxy.



Fig.2.8 Photograph of epoxy resin sheet [76].

2.2 複合材料成形方法および成形観察結果

本研究では、小笠原らにより提案されたホットメルト法を用いて複合材料を成形した[57,76]. 複合材料の製作プロセスを Fig.2.9 に示す. 厚さ 2 mm の PTFE シートにカプトンテープを平行に貼り付ける. カプトンテープ間に 2.1.1 節で説明した配向 CNT シート(材料成形治具の関係上, シートの大きさを成形治具の大きさに合わせて調整している)を配置し, その上から 2.1.2 節で説明したエポキシ樹脂シートを被せ, 更に PTFE シート, シリコンゴムを被せる. その後, ホットプレスを用いて無加圧, 90 °C, 3 分の条件で樹脂の含浸を行い複合材料の中間材料であるプレプレグを作製した. その後, 離型紙から剥がされたプリプレグを 2.0 MPa, 130 °C, 90 分で樹脂を硬化させ複合材料を成形した.

成形後の複合材料における樹脂の含浸性については, 複合材料の厚み方向に対して SEM 観察を行うことによってその評価が行われている. Fig.2.10 はその一例である[57]. Fig.2.10 に示すように, 樹脂は厚み方向全体に均一に行きわたっており, また CNT も厚み方向にほぼ均一に分布していることがわかる. また, 試験片の厚みは約数十 μm 程度であることがわかった(個々の複合材料における厚さは, 次章以降で述べる).

しかし, この状態では見かけ上 CNT の周りに樹脂が良好に含浸しており, 初期の界面剥離がない, あるいは少ないといった内部含浸性を確認することはできない. そこで, 製作された複合材料の厚み方向中央部を, TEM (JEM-2100F, JEOL, Japan)を用いて, 加速電圧 200 kV 条件下で直接観察することで, CNT と樹脂間の界面における含浸性の評価を行い, この領域に関する考察を行った(観察試験片の具体的な製作方法は, 第 5 章で説明する). Fig.2.11(a), (b) にその結果を示す. Fig.2.11 (a)から, 樹脂は厚み方向中央部においても良好に含浸し, 界面における含浸不良箇所などは少なく, かつ CNT の配向が乱れていないことが, また Fig.2.11 (b)からは, CNT と樹脂の界面接着は見た目良好であり, また CNT は MWNT 特有の CNT の層構造が確認されることから, CNT は樹脂の含浸によってその構造を破壊されることなく良好な状態を保ったままであることがわかる. 従って本手法は, CNT の分散・配向性および CNT の結晶性を乱すことなく, 良好な複合材料を製作可能な方法であることがわかった.

なお, 第 3 章以降では, プリプレグ作製の際に配向 CNT シートを積層して成形した複合材料(以下, 高 V_f 材料)および CNT の配向角を変化させた複合材料についても力学特性を取得している. これらの試験片の製作方法は, 第 3 章にて説明する.

第2章 配向カーボンナノチューブを用いた複合材料の製作

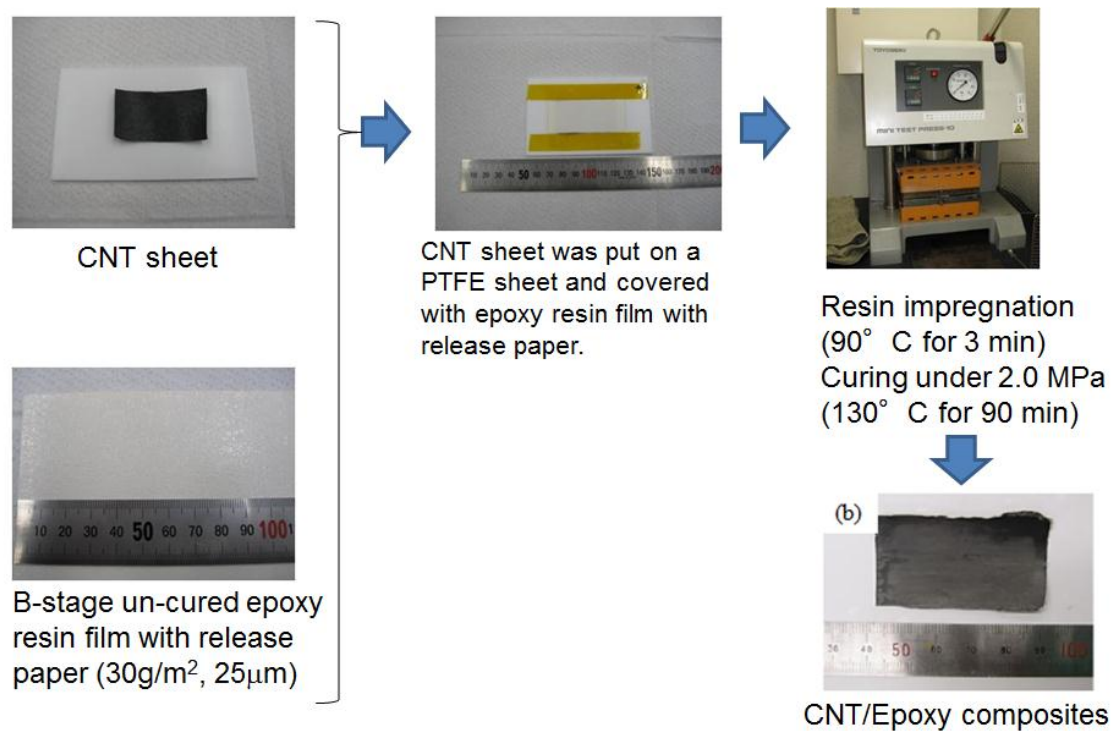


Fig.2.9 Processing CNT composites by Hot-melt process [57].

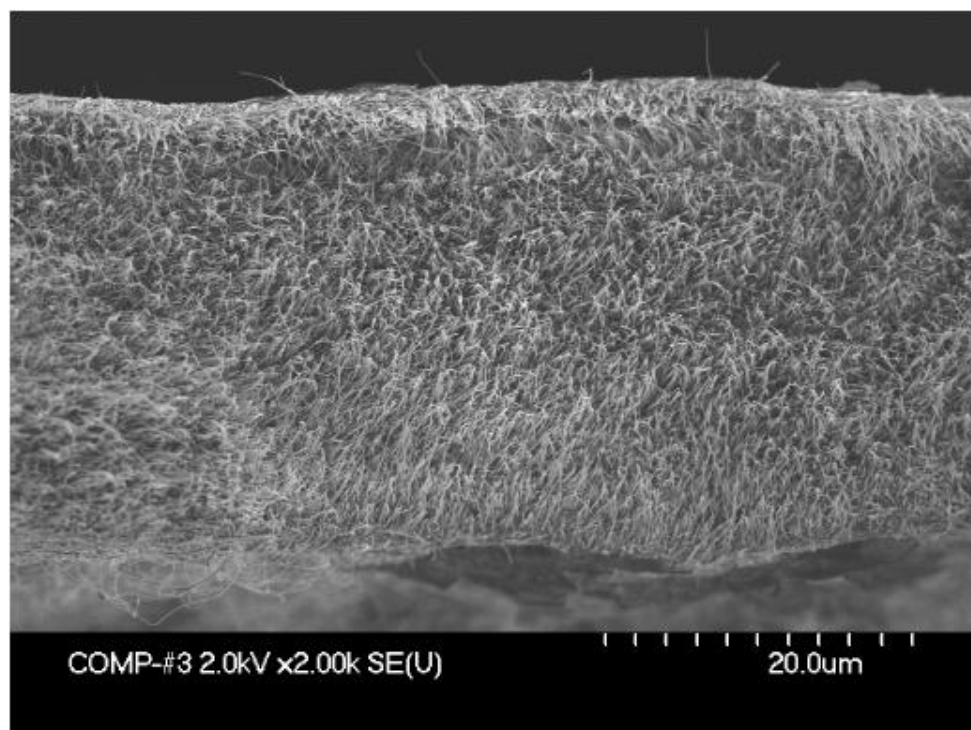


Fig.2.10 SEM micrographs showing over the thickness of aligned CNT/epoxy composites [57].

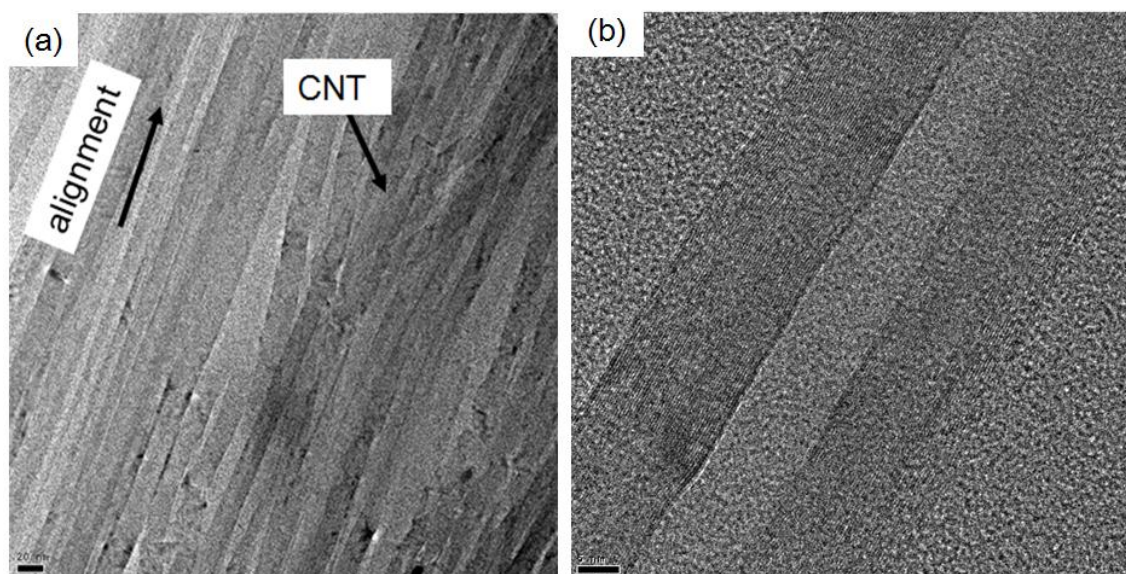


Fig.2.11 TEM images of aligned CNT/epoxy composites, (a) low magnification, (b) close up of CNT and interface.

2.3 熱重量分析法による繊維含有量測定

成形した複合材料における繊維含有量(V_f)の大小は、2.1.1節で説明した、CNTの巻き取り装置を用いてシートを製作する際に、CNTの巻き取り数(=巻き取り装置の回転数)が大きく関係していると考えられる。

本研究では V_f の測定手法として、熱重量分析(Thermo Gravimetric Analysis, TGA)を採用した。熱重量分析法は、試料を加熱または冷却した際に、試料の質量変化を連続的に測定する方法である。一般的には脱水・分解・酸化・還元などの化学変化、昇華・蒸発・吸脱着など質量変化を伴う物理変化の検出に利用され、変化の前後の重量差(減量率)を求めることにより定量的な測定が可能である。本研究では、熱重量分析装置を用いて材料を加熱し、CNT、エポキシ樹脂および CNT/Epoxy 複合材料それぞれの重量変化からその体積含有率を計算した。

熱重量分析装置には Fig.2.12 に示した TG/DTA-6300(SII 社製)を用い、CNT・エポキシ樹脂単体および CNT/epoxy 複合材料それぞれについて、アルゴン雰囲気中(流入量: 300 ml/min)において昇温レート 10 °C/min で室温から 800 °Cまで加熱し熱分解による重量変化を測定した。

測定結果の一例を Fig.2.13 に示す。CNTは真空中では 2000 °Cを超えるような温度においてもその構造安定性を保つことができる優れた耐熱性を有している[80]ため、重量変化は CNT 中に含まれる不純物などの蒸発にとどまり、その重量変化は少ない一方で、エポキシ樹脂単体は TGA における高温領域では樹脂が

第2章 配向カーボンナノチューブを用いた複合材料の製作



Fig.2.12 Thermo gravimetric analyzer (TG/DTA6300(SII)).

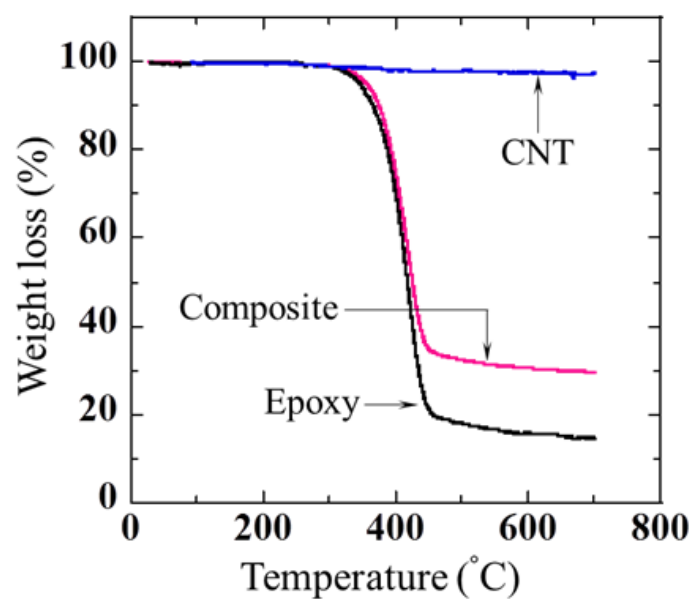


Fig.2.13 Thermogravimetric analysis result of CNT, epoxy, CNT/epoxy composites [76].

蒸発してしまうため、その質量変化は大きいことがわかる。そして複合材料においては、CNT とエポキシ樹脂単体の間程度の質量変化に留まっている。これらの測定が完了した後、150 °Cから 700 °Cの間の試料の重量変化 ΔW を用いて、繊維質量含有率 M_f および繊維体積含有率 V_f を以下の 2 式から計算した。

$$M_f = \frac{\Delta W_{Epoxy} - \Delta W_{Comp}}{\Delta W_{Epoxy} - \Delta W_{CNT}} \quad (2.3)$$

$$V_f = \frac{M_f}{M_f + \frac{\rho_{CNT}}{\rho_{Epoxy}}(1 - M_f)} \quad (2.4)$$

添え字 *epoxy*, *CNT*, *Comp* はそれぞれエポキシ樹脂, CNT, 複合材料を, ρ は密度を示している. また, CNT とエポキシ樹脂の密度はそれぞれ 2.0 g/cm^3 , 1.2 g/cm^3 と仮定した.

以上の方法によって取得された V_f の値については, 第3章以降において, 実際に取得した力学特性と併記することによって説明することとし, ここでは大まかな値として, およそ 4.5 ~ 40 vol.% の範囲であったことを報告するのみにと留める.

2.4 まとめ

本章では, 本研究で用いる CNT, エポキシ樹脂およびそれらを用いた複合材料の成形方法と成形観察結果, 続いて繊維含有量の測定方法について述べた.

熱 CVD 法により製作した CNT は繊維長が約 1 mm であり, TEM 観察から繊維直径を計測した結果 40 ~ 60 nm であった. また, ラマン分光法および TEM 観察から CNT の欠陥の多寡を測定したところ, CNT の成長過程で金属触媒を吸い上げたと思われる箇所や, 結晶構造が崩れている箇所が観察されたが, ラマン分光法による結晶性評価の結果, 比較的良好に CNT が生成されていることが確認された.

複合材料の製作方法としては, ホットメルト法を採用することによって, CNT 間に樹脂が良好に含浸し, かつ CNT の配向性を乱すことの無い複合材料を成形することができ, また複合材料中における CNT の様子を直接観察によって確認することができた.

最後に, 製作した複合材料の体積含有率を測定する方法について説明し, 体積含有率の定量的評価が可能であることを示した.

次章では, 本手法を用いて製作された複合材料の力学特性を取得し, その結果をモデル化することによって, その補強効果を実験的・解析的に検証していくこととする.

第3章 複合材料のマクロ力学特性評価および弾性率向上予測モデルの構築

本章では、前章にて説明したホットメルト法[57]を用い成形した複合材料の力学特性評価を行った。CNT 体積含有率 V_f および CNT 配向角を変化させた複合材料を製作し、それぞれに引張試験を行い、弾性率・強度を測定した。3.1 節では、配向 CNT シートを積層して成形した複合材料(以下、高 V_f 材料)および CNT の配向角を変化させた複合材料の製作方法について述べる。3.2 節では、引張試験の概要として試験条件、試験片寸法および試験を行った材料の仕様について述べる。3.3 節では応力ひずみ関係から複合材料の力学特性と CNT 含有量の関係性および CNT の実効的な力学特性に関して考察を行う。

続いて、主に引張方向に CNT が配向した複合材料(以下、 0° 材と呼ぶ)を対象に、材料表面の SEM 観察結果を元に CNT 配向を定量的に評価する手法を提案し、その結果を用いて、Eshelby/Mori-Tanaka 理論を用いて、CNT 配向を考慮した弾性率強化モデルを構築した。3.4 節では、弾性率の理論値解析に用いる Eshelby/Mori-Tanaka 理論について説明する。3.5 節では、材料表面の SEM 観察結果を元に CNT 配向を定量的に評価する手法について述べる。3.6 節以降では配向の評価結果を元に複合材料の弾性率の理論値と実験値との比較を行い、その妥当性や CNT の強化効率について議論する。

3.1 高体積含有率および配向角を変化させた複合材料の製作

本節では、高体積含有率複合材料および CNT の配向角を引張方向から変化させた複合材料の製作方法について述べる。

3.1.1 高体積含有率複合材料の製作方法

本研究で用いた CNT シートから高体積含有率(以下、高 V_f 材)を製作する方法について説明する。本研究では、2.1.1 節で説明した CNT 巻き取り装置を用いて巻き取り数 20 (20 ply), 50 (50 ply), 150 (150 ply), 200 (200 ply) の CNT シートを用意し、これらを組み合わせることによって、高 V_f 材を製作することとした。実際に CNT シートを積層させた構成については、3.2 節にて述べる。

3.1.2 配向角を変化させた複合材料の製作方法

続いて、CNT の配向を引張方向から変化させた複合材料の製作方法について述べる。CNT 配向角 0° の複合材料製作方法は 2.2 節で述べた通りである。ここでは、CNT 配向角 45° , 90° の複合材料製作方法について述べる。

第3章 複合材料のマクロ力学特性評価および弾性率向上予測モデルの構築

CNT 配向角 45° , 90° の CNT シートを用いた複合材料は, 2.1.1 節の CNT 巻き取り装置により製作した CNT シートからでは, 大きさの関係上そのままでは引張試験用の試験片を製作することができない. そのため, CNT シートを必要に応じて切断・組み合わせることにより, 45° , 90° それぞれの CNT 配向角を持つ CNT シートを製作することとした[81,82]. Fig.3.1 (a)に CNT 配向角 45° , Fig.3.1 (b)に CNT 配向角 90° の CNT シートのおよびプリプレグ製作方法を示す[82]. Fig.3.1 (a), (b)中の” Tab position” は後の試験片作製時のタブの取り付け予定位置を示している. これらの複合材料製作方法について詳細は省略するが, 文献[82]が詳しい. なお, CNT 配向角 45° , 90° の複合材料製作には, 巻き取り数 50 ply のシートを用いた. 以降, これらの複合材料を ML-45 または ML-90 と呼称する.

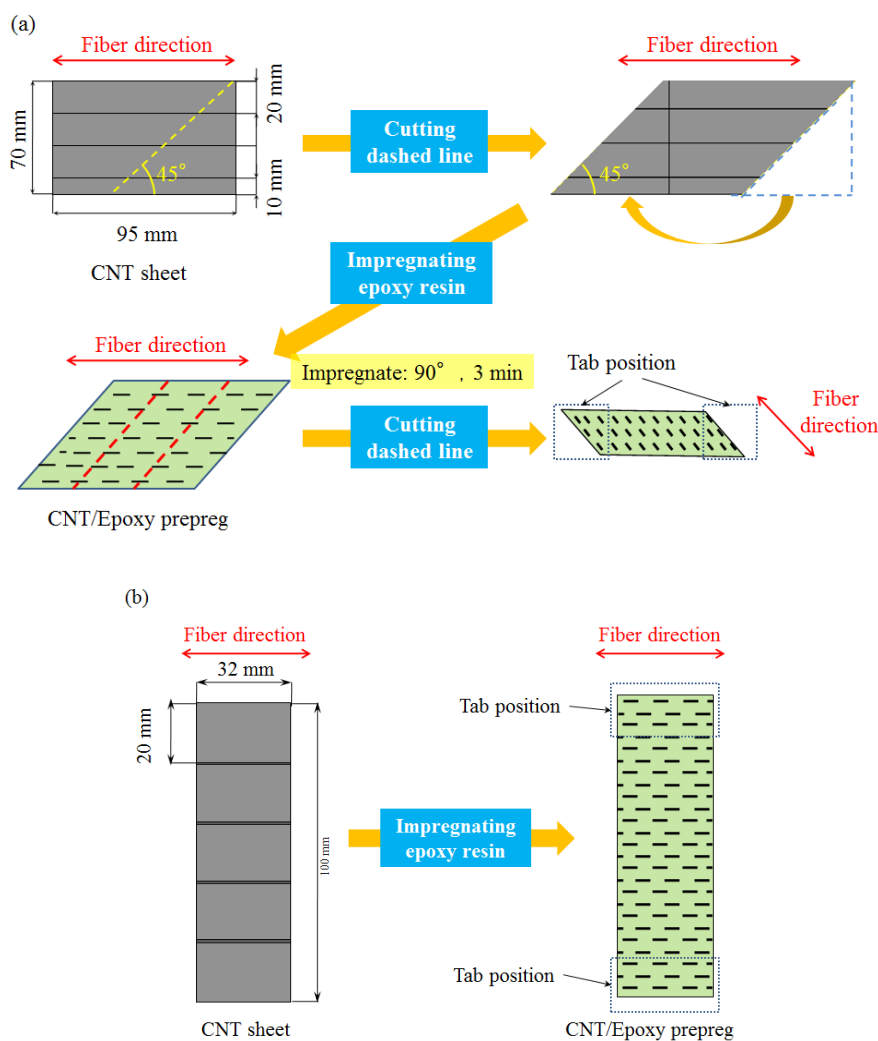


Fig.3.1 Processing of CNT/Epoxy composites that fiber orientation of (a) 45degree and (b) 90degree [81,82].

3.2 引張試験概要

引張試験片は3.1節で説明した成形後の複合材料を幅3 mmに、長手方向に対して平行に切断し、両端をアルミニウム製のタブで接着した。製作した引張試験片の形状をFig.3.2に示す。Fig.3.2中のwhite markerは、試験片の引張時における変位(ひずみ)計測のための基準点である。試験片の厚みはSEM観察から測定し、CNT含有複合材料のCNT重量含有率・体積含有率は2.3節で説明した通り、熱重量分析の結果を用いて式(2.3,2.4)から計算した。

試験片の引張試験機として、1 kN ロードセル(Instron 社製)を取り付けた電気機械式材料試験機(Model5966R, Instron 社製)を用いた。ひずみは画像伸び計(AVE, Instron 社製)を用いて軸方向変位から取得した。Fig.3.3 (a), (b)に用いた試験機を示す。試験は変位制御により一定速度0.2 mm/minで試験片長手方向に平行に荷重を負荷し、試験環境は室温(25 °C)、大気中で行った。本章で力学特性を取得した試験片の一覧を、CNTシートの積層構成とともにTable.3.1に示す[75,80,81]。なお、Comp #7の試験片は、Comp #2の試験片と同じ50 plyのシートを積層して成形後、研磨を施したものである。Comp #7の詳細については後の節で取り扱うため、比較用として掲載してある。

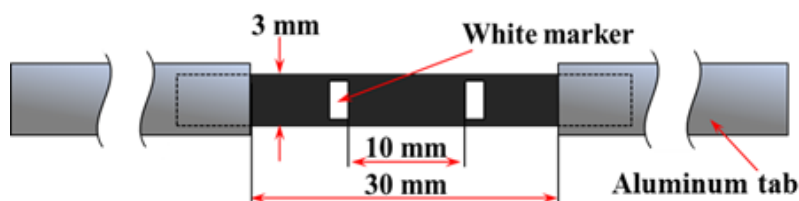


Fig.3.2 Geometry and dimension of tensile test specimen.

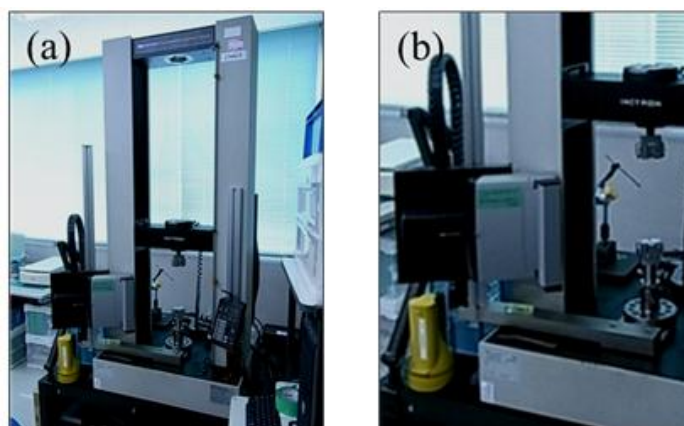


Fig.3.3 (a) Electrical material testing machine (Model 5966R) and (b) Video extensometer (AVE).

Table.3.1 Information of test specimens for chapter 3 [76,81,82].

Specimen	Number of plies	Volume fraction (V_f)	Thickness (μm)
epoxy	0	0	-
Comp #1	20	4.5	24 - 25
Comp #2	50	10.5	23 - 28
Comp #3	100 (50×2)	21.4	31 - 33
Comp #4	150 (50×3)	29.6	46 - 54
Comp #5	200 (50×4)	32.8	48 - 52
Comp #6	700 (150×2, 200×2)	42.3	59 - 65
Comp #7	50	15.3	107 - 121
ML-45 #1	50	9.64	25 - 35
ML-45 #2	50	6.95	25 - 30
ML-45 #3	100 (50×2)	19.1	30 - 35
ML-90 #1	50	11.6	28 - 33
ML-90 #2	50	7.99	31 - 36
ML-90 #3	100 (50×2)	24.9	27 - 34

3.3 引張試験結果および考察

本節では、引張試験によって得られた応力—ひずみ曲線および試験片の破断面から、本複合材料のマクロな特性について考察する。

3.3.1 応力—ひずみ曲線

Table.3.2 に応力—ひずみ曲線から得られた弾性率、引張強度、破断ひずみの一覧を示す [75,80,81].

また、Fig.3.4(a)~(e)に引張試験から得られた代表的な応力ひずみ曲線を示す。(Fig.3.4(b)は Fig.3.4(a)におけるひずみ範囲 0 %から 1.0 %までの拡大図であり、Comp #7 のデータは含まれていない。また Fig.3.4(c)および Fig.3.4(d)における 0°材(ML-0)または積層板(CP)のデータは、データの過剰な重複を避けること、および本研究の本筋からは外れてくるため、取り扱わないこととする(参考文献[81]に詳しい)。最後に、Fig.3.4(c)および(d)のデータは、その取得時期が異なることから個々のデータとして取り扱う)。

Fig.3.4 (a), (b)よりエポキシ樹脂単体と比較した場合、0°材複合材料の応力—ひずみ曲線は脆性的な曲線を描くことがわかる。続いて、Fig.3.4(c), (d)から、ML-45材および ML-90材は弾性率がエポキシ樹脂単体に比べ向上しているものの、その向上は同体積含有率における 0°材と比較した場合ごくわずかであることがわかる。これは、CNTの著しい異方性に起因するものと思われる。また、ML-45#1, #2 および ML-90#1, #2 においてそれぞれ破断ひずみは異なっている。これは、複合材料中における CNT の不正な配向に起因するものと思われる。本手法において配向角 45°、90°の複合材料を成形すると、プリプレグを重ねて成形する際にプリプレグのオーバーラップ(継ぎ目)箇所が生じる。ホットプレスにより圧力を付与することで厚み方向が均一になるよう施してはいるが、その継ぎ目箇所において不正配向した CNT などが破断しやすい、あるいは継ぎ目箇所における成形不良によって本来の特性を発現する前に複合材料が破断した可能性は十分に考えられる。

続いて、Fig.3.5 (a), (b)に 0°材における弾性率・引張強度と CNT 体積含有率の関係を、比較のため文献[73]から引用した CNT 分散型複合材料(分散型 CNT/ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)複合材料)の結果と合わせて示す。文献[73]の引用時においては、本研究で仮定した CNT の密度およびカタログ値から参照した PEEK の密度より V_f に換算した値を用いた。Fig.3.5(a), (b)より CNT 含有量の増加に伴って弾性率、強度が大きく向上しているのが確認され、従来の CNT 分散型の CNT 強化複合材料[73]と比較しても力学特性の向上が大きいことが確

Table.3.2 Average mechanical property of aligned CNT/epoxy composites [76,81,82].

Specimen	Volume fraction (V_f)	Young's modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Failure strain (%)
epoxy	0	2.5	54.7	3.05
Comp #1	4.5	18.8	97.4	0.503
Comp #2	10.5	27.8	153	0.545
Comp #3	21.4	50.1	181	0.36
Comp #4	29.6	73.4	193	0.22
Comp #5	32.8	89.8	217	0.237
Comp #6	42.3	82.9	319	0.404
Comp #7	15.3	42.9	230	0.526
ML-45 #1	9.64	5.24	65.2	1.55
ML-45 #2	6.95	6.95	70.2	1.95
ML-45 #3	19.1	9.29	57.4	0.60
ML-90 #1	11.6	4.01	43.3	1.25
ML-90 #2	7.99	2.8	24.9	0.99
ML-90 #3	24.9	6.01	58.3	0.91

認できる。これらは、CNT含有量の増加とCNTの配向が揃ったことに加え、従来の分散型の複合材料と比べ、CNTの凝集が生じにくい結果と考えられる。しかしその一方で、CNT含有率の最も大きいComp #6 ($V_f=42.3$ vol.%)においては、CNT含有率は上昇しているにもかかわらず弾性率はComp #5 ($V_f=32.8$ vol.%)と比べてやや低下しており、強度は大きく向上していた。この領域において弾性率・強度の上昇傾向が大きく変化していることから、本手法によって成形された複合材料に何らかの変化が生じていることが推測される。この領域については、次節において複合材料の断面観察を行うことによって、その原因を考察することとした。

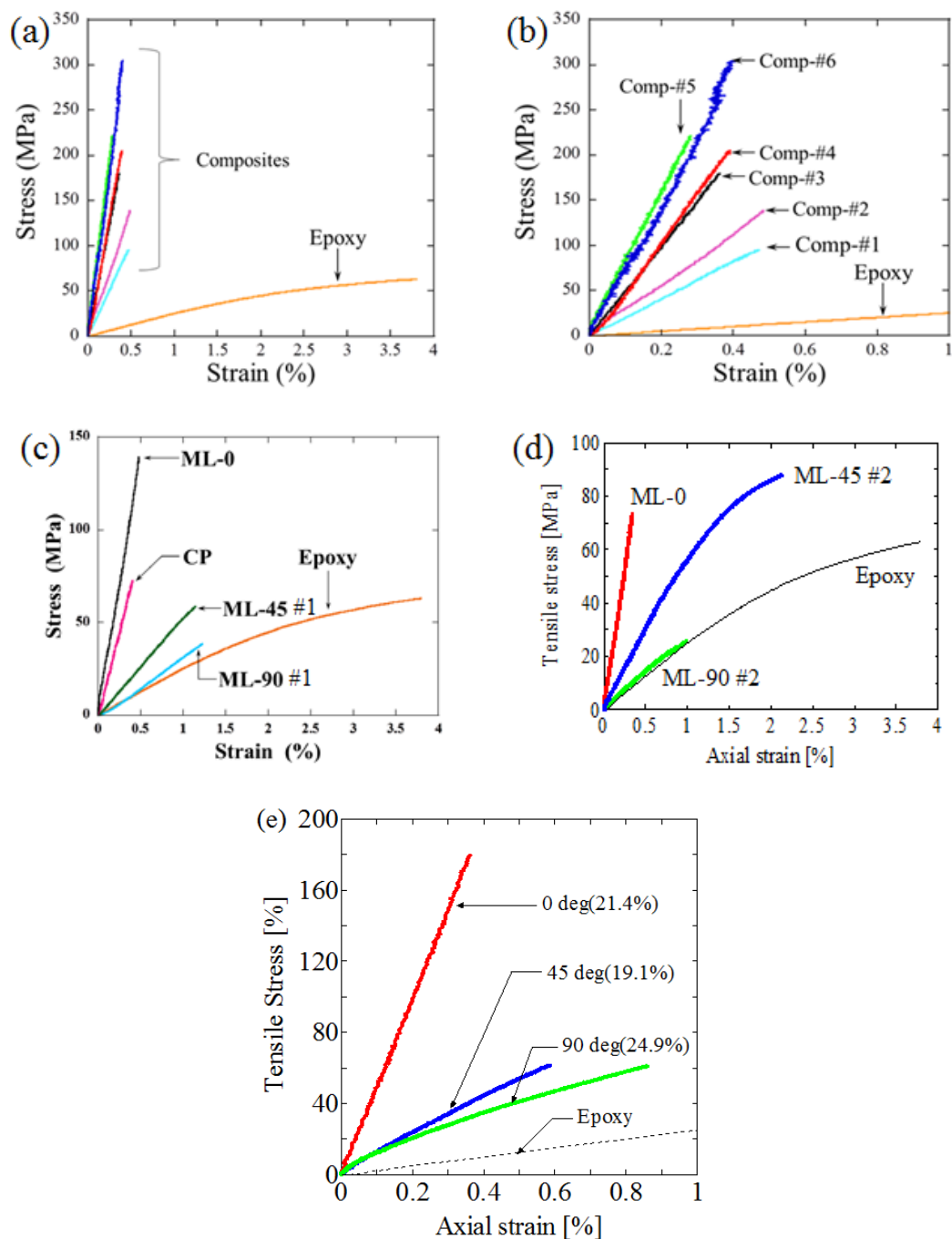


Fig.3.4 Typical stress versus strain curves of composites and epoxy resin. (a) Whole stress-strain curves for 0 degree specimen including epoxy, (b) Stress versus strain curves showing 0 to 1 % of strain for 0 degree composites [76], (c) Typical stress-strain curves of neat epoxy and CNT/epoxy composites (CP, ML-0 #1, 45 #1, 90 #1) [81], (d) Typical stress-strain curves of mono layer unidirectional CNT/epoxy composites (ML-0, ML-45 #2, ML-90 #2) and epoxy resin [82] and (e) Typical stress-strain curves of mono layer unidirectional CNT/epoxy composites (ML-0 #2, ML-45 #3, ML-90 #3).

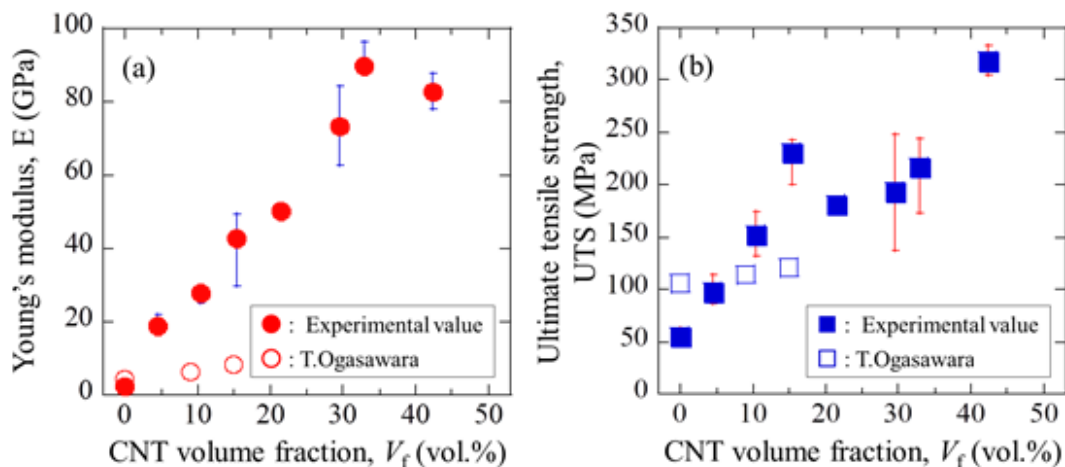


Fig.3.5 (a) Young's modulus and (b) Ultimate tensile strength as function of CNT volume fraction [73,76].

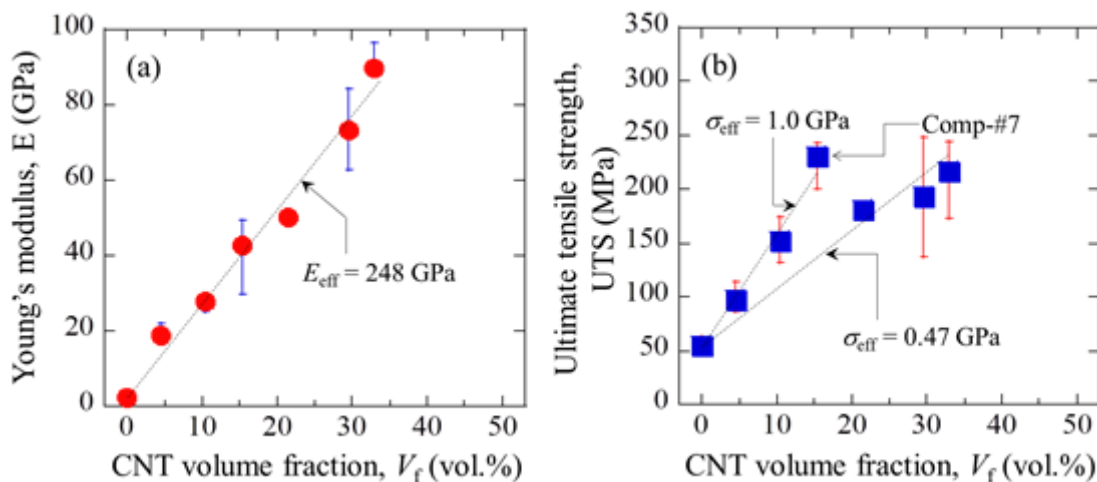


Fig.3.6 Approximation result of CNT effective mechanical properties, (a) Young's modulus and (b) Ultimate tensile strength [76].

0° 材の引張試験から得られた弾性率，引張強度の結果を元に，既存の CNT 強化複合材料との比較を目的として[76, 83]長繊維強化複合材用における複合則 [5]から CNT の実効弾性率 E_{eff} および実効強度 σ_{eff} を算出し，本複合材料の補強効果を検証した．本研究で用いた CNT はアスペクト比が非常に大きい ($AR = 20000$) ため，式(1.7)に示した η_l はほぼ 1 に等しいと考えてよく，そのため長繊維強化複合材料の力学特性予測式を使用しても差し支えないと考えられる．以下に長繊維強化複合材料における弾性率，強度に関する複合則を示す．

$$E_{comp} = V_f E_f + (1 - V_f) E_m \quad (3.1)$$

$$\sigma_{comp} = V_f \sigma_f + (1 - V_f) \sigma_m \quad (3.2)$$

添え字の *comp*, *f*, *m* はそれぞれ複合材料, CNT, 母材を表し, E , σ は弾性率, 引張強度を示している. 弾性率・強度の上昇傾向が大きく変化している **Comp-#6** の結果を除いた Fig.3.5 の実験結果に対して, 最小二乗法により線形近似した直線の傾きおよび(3.1) (3.2)式より, CNT の実効的な力学特性の推定を行っている.

計算結果を Fig.3.6 (a), (b)に示す. Fig.3.6 (a)に示した弾性率に関する計算結果より, CNT の実効弾性率 E_{eff} は 248 GPa であり, この値は既存の CNT 分散型複合材料における実効弾性率(90 GPa, Halpin-Tsai 式を用いて算出)よりは高いものの[83], 一般的に報告されている CNT の弾性率(約 1 TPa)と比較して低い値となっている[25-31,34,35,37,38,76]. しかし, この値は CNT の配向を完全な一方向であると仮定して算出した値であることに注意する必要がある. 実際の CNT の複合材料中における配向を実験的に計測したデータを用いた実効弾性率計算は, 3.4 節以降において Eshelby/Mori-Tanaka 理論を用いて考察する.

続いて, Fig.3.6(b)に強度に関する結果を示す. 強度に関しては二つの傾向が確認されており, $V_f = 15.3 \text{ vol.}\%$ (Comp-#7)で直線近似を行った場合と **Comp-#7** を除いた試験結果に対して直線近似を行った場合を併記している. 前者に対して直線近似を行った結果, CNT の実効強度 σ_{eff} は 1.0 GPa となり, 後者の場合 $\sigma_{eff} = 0.47 \text{ GPa}$ となった. 強度に関しても, 弾性率と同様に過去に報告されている値の平均値よりも低いことが確認された[29-31,33,36,76]. **Comp#7** のみ強度が高く算出された理由としては, 複合材料に施した研磨によって試験片端部のささくれなどの欠陥が減少したことが考えられる.

以上の結果から, 本複合材料では CNT の優れた力学特性を十分に引き出せていない可能性が示唆される. その原因として, 複合材料内部において CNT のうねりや不整配向が影響を及ぼしていることや, CNT の強度が低いことが考えられる. 本研究で用いたような, 科学気相成長法(Chemical Vapor Deposition: CVD 法)によって生成された CNT の強度は, 他の生成法に比べ強度が低いことが報告されている[23,29-32,35]. 実際の CNT 強度は, 第4章において取得する.

3.3.2 複合材料の破面観察結果および考察

引張試験後の試験片破面の SEM 観察を行った. 破面に対して垂直方向から行った **Comp-#1** から **#7** の観察結果を Fig.3.7(a) ~ (i)に示す. また, Fig.3.8(a) ~ (d) に CNT 配向角 45° , 90° の破断面図を示す. 本研究で取得したすべての SEM

画像において、破断面先端からは CNT が露出している。Fig.3.7(a) ~ (f)および Fig.3.8(a)~(d)に示した Comp-#1 から#5 および ML-45, ML-90 の破面写真からは、複合材料断面には厚み方向に CNT が均一に分散し、ボイドや樹脂溜り等の目立った欠陥は確認できない。これは、第 2.2 節で行った複合材料の成形性観察結果と一致している。その一方で、Fig.3.7 (g), (h)に示した、最も V_f の大きい Comp-#6($V_f=42.3$ vol.%)においては、積層したシート間において発生したと思われる剥離が観察されており、これは CNT が多すぎるため樹脂の含浸が厚み方向に不均一に起こってしまったことにより生じたと考えられる。したがって、本研究で採用した、ホットメルト法を行う際に配向 CNT シートを積層することによる高体積含有量の限界は $V_f=33\sim40$ vol.% であると考えられる(ただし、積層数を変えずに CNT シートの積層構成を変化させることによる樹脂の含浸性評価は今回行っていないため、改良の余地はあることを指摘しておく)。また、Fig.3.7(i)に示したプリプレグを積層して成形した Comp-#7 の破面写真より、プリプレグ間の継ぎ目は確認されず、これは CFRP と同様にプリプレグの積層による積層板が製作できることを意味している。(実際に本複合材料を用いた積層板に関する具体的な内容は文献[81,82]が詳しい。)

続いて、高倍率で破面から露出している CNT 先端の観察結果および破面水平方向からの観察結果の一例として、Comp-#2 の観察結果を Fig.3.9(a), (b)に示す。Fig.3.9(a)に示した SEM 写真は破面から露出している CNT を示しており、先端の直径が細くなっている CNT が観察された。これらは外層が破断し、内層が露出している鞘抜け破断(sword-in-sheath fracture)を表している。また、破面水平方向から観察を行った SEM 写真を Fig.3.9(b)に示す。この写真から CNT の露出長を測定したところ、その値はおおよそ $1.0\sim7.1\ \mu\text{m}$ (平均: $4.0\ \mu\text{m}$)程度であった。本研究で用いている CNT の CNT 長が約 $1.0\ \text{mm}$ であり、CNT の半分の長さである $500\ \mu\text{m}$ と比べてもその値は非常に小さい。これらの結果は、本研究で試験を行った全ての材料について同様の傾向を示した。

このような現象が観察された要因として、引張試験過程において CNT と樹脂の界面せん断力によって CNT の外層に伝わった荷重が、CNT の層間せん断力によって内層まで十分に伝達されていないこと、および CNT の破断が複数箇所が発生する multiple fracture が起こっていることが考えられる。これらの損傷過程を理解することは、本複合材料の力学特性強化機構を理解するうえで非常に重要であると考えられる。この領域に関する考察は、第 5 章において改めて行う。

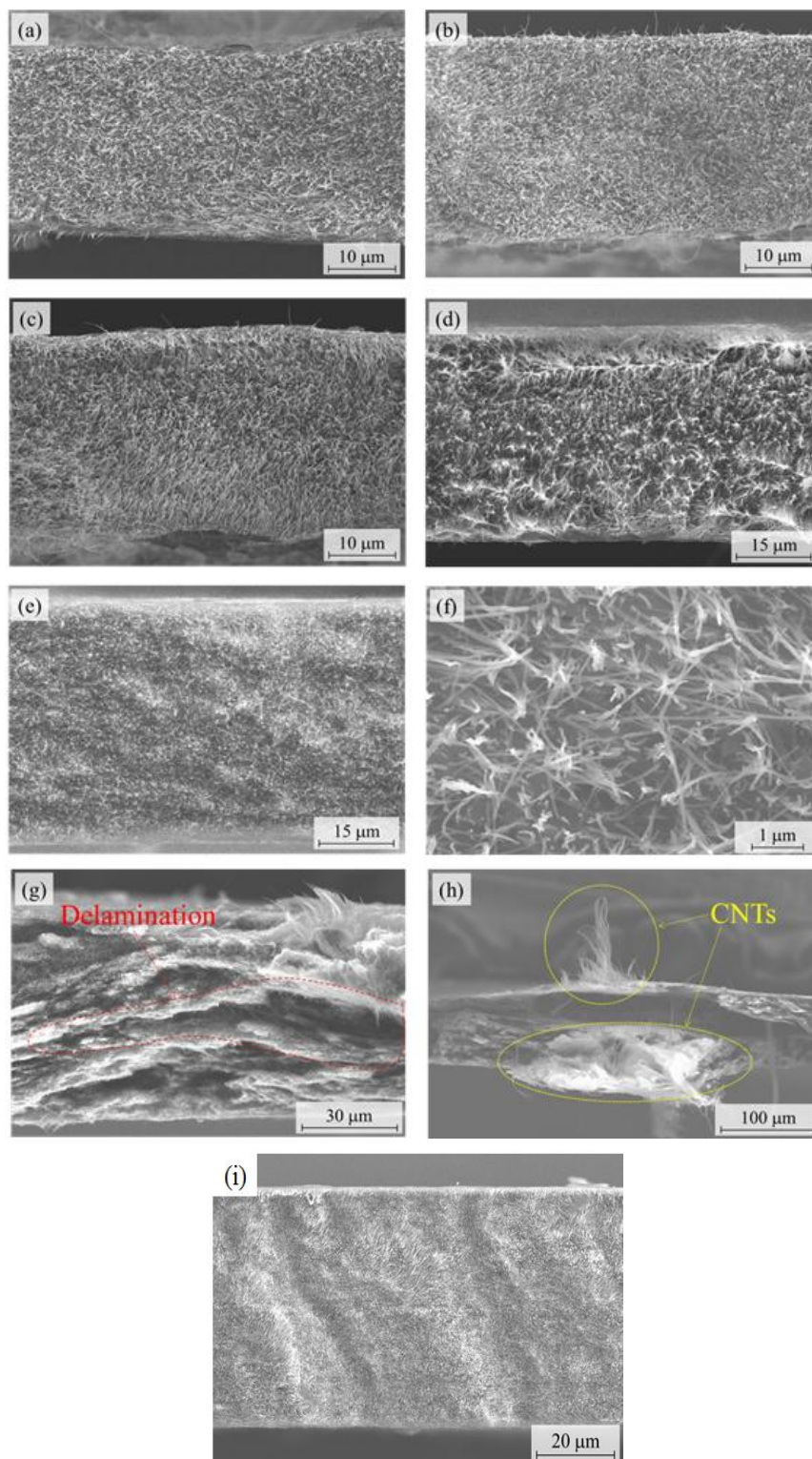


Fig.3.7 SEM micrographs showing fracture surface of aligned CNT/epoxy composites after tensile testing, (a) Comp-#1, (b) Comp-#2, (c) Comp-#3, (d) Comp-#4, (e) Comp-#5, (f) high magnification of Comp-#5 (g) Comp-#6, (h) high magnification of Comp-#6, (i) Comp-#7 after tensile testing [76].

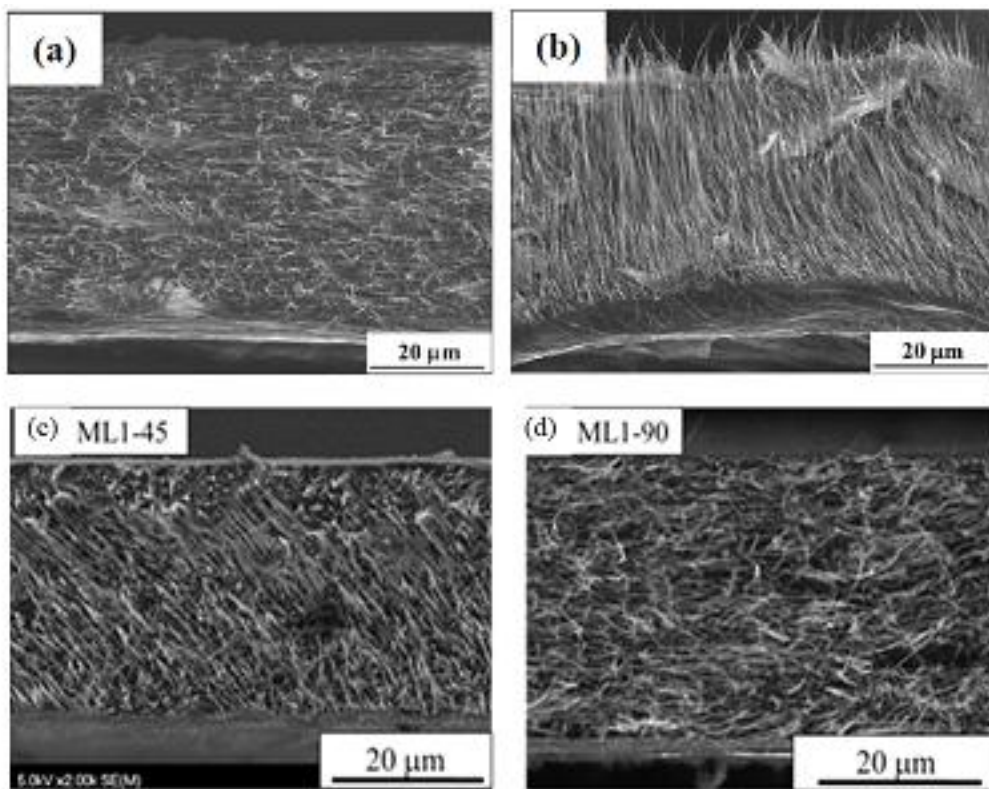


Fig3.8 SEM photographs showing fracture surfaces of composite after tensile testing (a) ML1-45 #1, and (b) ML1-90 #1 (c) ML1-45 #2, and (d) ML1-90 #2[81, 82].

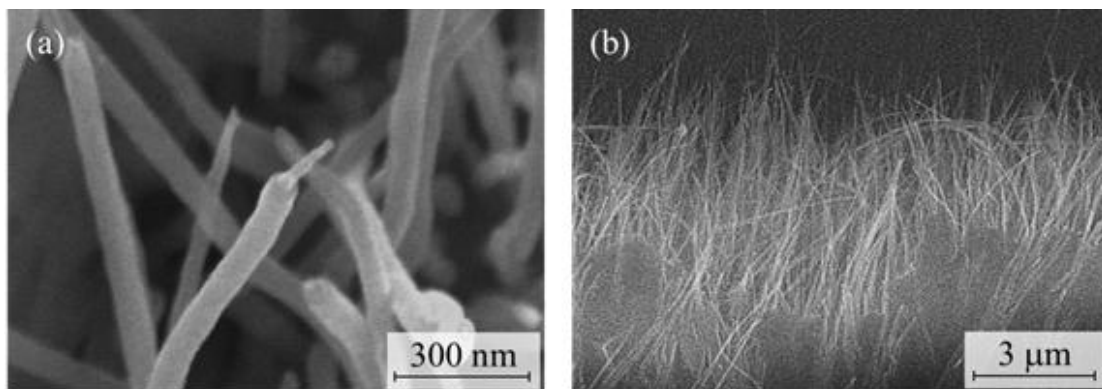


Fig.3.9 SEM micrograph showing (a) high magnification for observation of CNT tips, (b) fracture surface horizontal to it [76].

3.4 Eshelby/Mori-Tanaka 理論を用いた引張剛性の解析

3.3節までは、本研究において取得した複合材料の力学特性について説明した。続いて、得られた力学特性の結果から、CNTの補強効果について、より定量的な評価を行う。本研究では、小倉および小野らによって提唱された、繊維の配向およびEshelby/Mori-Tanaka理論を用いた複合材料の弾性率予測理論[84-86]を用いて、CNTの見かけ上の弾性率を算出し、既存研究と比較することで、その補強効果について論ずることとした(3.3.1節とは異なり繊維の配向が考慮されているため、より正確な補強効果の検証が可能である。また、繊維のうねり形状は三角関数などの式では正確な形状の再現が難しいことなどから無視し、代わりに配向を解析することで再現した)。以下では、無限体と弾性係数が同一で、固有ひずみ(詳細については3.4.1節で記す)を有する場合を介在物(inclusion)、無限体と弾性係数が異なり、固有ひずみを持たない場合を不均質物(inhomogeneity)と呼ぶ。また、二階のテンソルを小文字斜字の a 、その成分を a_{ij} と表す。また四階のテンソルは大文字斜字の A 、その成分を A_{ijkl} と表す。また $a_{i,j}$ は $\frac{\partial a_i}{\partial x_j}$ を表す。

3.4.1 固有ひずみと Eshelby テンソル

Fig.3.10に示す様な、無限大で均質な弾性体 D 中の任意の領域 Ω を取り出し、均質ひずみ ε^* を与え、再び D 中に入れた場合を考える(以後、介在物モデルと呼ぶ)。ここで考える均一なひずみ ε^* は固有ひずみ(eigen strain)と呼ばれ、「周りの拘束が無い状態で均一に変形しても応力を生じない変形に伴うひずみ」と定義され、一例として熱ひずみが挙げられる。

D 中の任意の領域 Ω を D 中に戻した後の物体は内部応力状態にあると考えられる。このとき領域 D 中の全ひずみを ε 、領域 Ω 中の弾性ひずみを ε_e とおけば、

$$\varepsilon_e = \varepsilon - \varepsilon^* \quad (3.3)$$

となる。従って、フックの法則より Ω 内部と外部の構成式は内部応力を σ 、剛性テンソルを D_0 とすると以下の様に表すことが出来る。

$$\sigma = D_0(\varepsilon - \varepsilon^*) \quad \text{in } \Omega \quad (3.4)$$

$$\sigma = D_0\varepsilon \quad \text{in } D-\Omega \quad (3.5)$$

さらに、介在物 Ω 中の全ひずみ ε は、座標 $\mathbf{x}(x_1, x_2, x_3)$ 、固有ひずみ ε^* を用いると

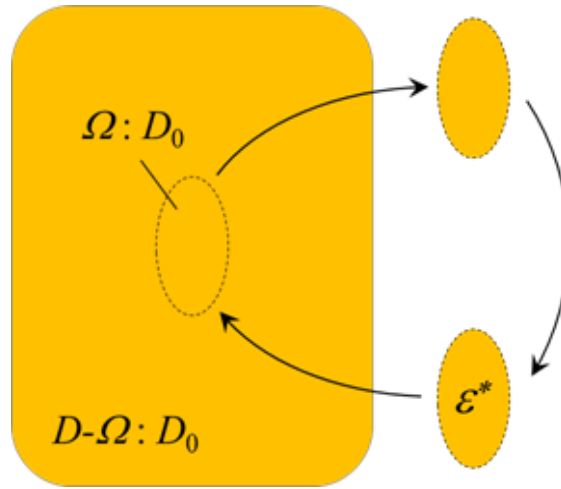


Fig.3.10 Illustration of ellipsoidal inclusion with eigen strain.

$$\varepsilon_{ij} = \frac{u_{i,j} + u_{j,i}}{2} = -\varepsilon_{kl}^* \int_{\Omega} D_{klmn} G_{ijmn}(x-x') dx' \quad (3.6)$$

と書き表せる(コンマは微分を表す). $G(x-x')$ はグリーン関数であり, ここでは

$$G_{ijmn}(x) = \frac{1}{16\pi\mu_0(1-\nu_0)|x-x'|} \left\{ (3-4\nu_0)\delta_{ijmn} + \frac{(x_i-x'_i)(x_j-x'_j)}{|x-x'|^2} \right\} \quad (3.7)$$

と書き表せる($\mu_0 = \frac{E}{2(1+\nu_0)}$ はせん断弾性係数である)[87,88]. ここで,

$$S_{ijkl}(x) = -\int_{\Omega} D_{klmn} G_{ijmn}(x-x') dx' \quad (3.8)$$

と定義すると,

$$\varepsilon_{ij}(x) = S_{ijkl}(x) \varepsilon_{kl}^* \quad (3.9)$$

と書き表すことが出来る.

ここで Ω が,

$$\left(\frac{x_1}{a_1}\right)^2 + \left(\frac{x_2}{a_2}\right)^2 + \left(\frac{x_3}{a_3}\right)^2 \leq 1 \quad (3.10)$$

で表されるような楕円体の場合, $S(x)$ は Ω 内部で一定値(x に依存しない値)となり, 楕円体のアスペクト比と母材のポアソン比に依存することが知られている [87,88]. このときの S は Eshelby テンソルと呼ばれ, 様々な楕円体に関して計算

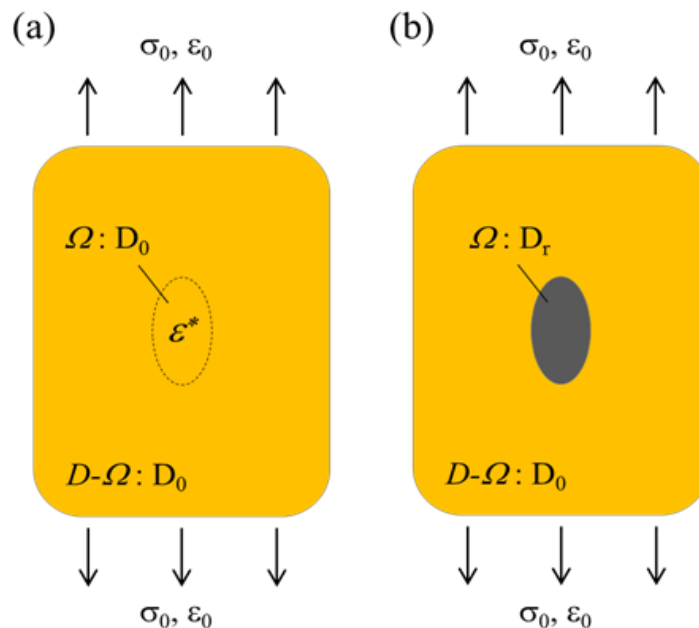


Fig.3.11 Illustration of (a) inclusion model and (b) inhomogeneity model.

されている[88,89]. 固有ひずみ, グリーン関数および Eshelby テンソルの詳細については, Appendix A にて記す.

Eshelby テンソルを用いて楕円体内部の全ひずみ, 内部応力を表すと,

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \varepsilon_{kl}^* \quad (3.11)$$

$$\sigma_{ij} = D_{ijkl} (S_{klmn} \varepsilon_{mn}^* - \varepsilon_{kl}^*) \quad (3.12)$$

となり, 一定の固有ひずみを与えれば, 楕円体内部の応力, 全ひずみは場所に寄らず一定であることが Eshelby によって証明されている[90].

3.4.2 Eshelby の等価介在物法

本節では, 領域 Ω が無限体と異なる弾性係数(D_r)を持つモデル(以後, 不均質物モデルと呼ぶ)に対して, 前節で説明した均質体(homogeneous)で構成される介在物モデルを適用できることを示す. Fig.3.11 (a), (b)に介在物モデル, 不均質モデルを示す.

初めに, Fig.3.11(a)に示した介在物モデルに対して外力が作用する場合の楕円体領域 Ω および無限体領域 $D-\Omega$ の応力状態について考える. Ω は固有ひずみを付与されているため, 固有ひずみが付与されていない状態と比較して応力・ひずみ場が不均一になる. 応力・ひずみ場の変動分について添え字 pt を使って表すと, 外力が作用する前の応力は式(3.4, 3.5, 3.11)より以下の式で与えられる.

$$\sigma_{pt} = D_0(\varepsilon_{pt} - \varepsilon^*) \quad \text{in } \Omega \quad (3.13)$$

$$\sigma_{pt} = D_0 \varepsilon_{pt} \quad \text{in } D-\Omega \quad (3.14)$$

$$\varepsilon_{pt} = S_0 \varepsilon^* \quad \text{in } D-\Omega \quad (3.15)$$

ここで、 S_0 は無有限体領域に対する楕円体介在物のEshelbyテンソルであり、式(3.8)より以下の式であらわされる。

$$S_0 = -\int_{\Omega} D_0 G(x-x') dx' \quad (3.16)$$

更に、無限遠方で外力が作用したことにより一様な応力 σ^0 、ひずみ ε^0 が付与された場合の応力は以下の様に表すことが出来る。

$$\sigma^0 + \sigma_{pt} = D_0(\varepsilon^0 + \varepsilon_{pt} - \varepsilon^*) \quad \text{in } \Omega \quad (3.17)$$

$$\sigma^0 + \sigma_{pt} = D_0(\varepsilon^0 + \varepsilon_{pt}) \quad \text{in } D-\Omega \quad (3.18)$$

次に、Fig.3.11 (b)に示した無限体中に弾性係数の異なる不均質物(固有ひずみ ε^* を有していないため、内部応力は生じていない)が存在し、これに外力が作用する場合の応力を考える。この場合、介在物モデルと同様に応力・ひずみ場が不均一になり、その乱れ分を考慮すると各領域の内部応力は以下の式で表すことが出来る。

$$\sigma^0 + \sigma_{pt} = D_r(\varepsilon^0 + \varepsilon_{pt}) \quad \text{in } \Omega \quad (3.19)$$

$$\sigma^0 + \sigma_{pt} = D_0(\varepsilon^0 + \varepsilon_{pt}) \quad \text{in } D-\Omega \quad (3.20)$$

式(3.17)~(3.20)に着目してみると、いずれのモデルにおいても楕円体の外側の領域 $D-\Omega$ において同一の式で応力が表されることが分かる。そのため、楕円体内部の応力が等しければ、介在物モデルと不均質物モデルを等価に扱うことが出来、その条件は式(3.17)および(3.19)より、

$$D_0(\varepsilon^0 + \varepsilon_{pt} - \varepsilon^*) = D_r(\varepsilon^0 + \varepsilon_{pt}) \quad (3.21)$$

が成り立つ ε^* を定めればよい。式(3.15)を用いて式を整理すると上式は、

$$-[D_0 + (D_0 - D_r)S_0]\varepsilon^* = (D_r - D_0)\varepsilon^0 \quad (3.22)$$

となり、 ϵ^* を求めることが出来、Fig.3.11(a)の介在物モデルを用いて、Fig.3.11(b)の不均質モデルの内部応力状態を再現可能であることがわかる。この方法はEhselbyの等価介在物法と呼ばれている[87,90].

3.4.3 複合材料の剛性テンソルの導出

無限体の体積を V とし、複合材料全体の平均応力、平均ひずみを、

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{V} \int \sigma(x) dV \quad \bar{\epsilon} = \frac{1}{V} \int \epsilon(x) dV \quad (3.23)$$

と定義する。同様に、第 r 相目の平均応力、平均ひずみは、

$$\bar{\sigma}_r = \frac{1}{V_r} \int \sigma(x) dV_r \quad \bar{\epsilon}_r = \frac{1}{V_r} \int \epsilon(x) dV_r \quad (3.24)$$

と表すことが出来る。従って v_r を第 r 相目の体積含有率として一般に

$$\bar{\sigma} = \sum v_r \bar{\sigma}_r \quad \bar{\epsilon} = \sum v_r \bar{\epsilon}_r \quad v_r = \frac{V_r}{V} \quad (3.25)$$

が成立する。ここで複合材料が境界で一様なひずみ ϵ^0 を受けているとき、複合材料の剛性テンソルを D とすると、応力とひずみの関係は以下を満たすものとして定義できる。

$$\bar{\sigma} = D \epsilon^0 \quad (3.26)$$

さらに、各相では、

$$\bar{\sigma}_r = D_r \bar{\epsilon}_r \quad (\bar{\epsilon}_r = A_r \bar{\epsilon}) \quad (3.27)$$

が成立する。ここで D_r は第 r 相における剛性テンソルを表し、 A_r は strain concentration tensor と呼ばれ、複合材料全体の平均ひずみと第 r 相の介在物の平均ひずみの関係を結び付けるものである。また、平均ひずみ定理より複合材料全体の平均ひずみと境界で受けている一様なひずみは等しい。よって式(3.25)~(3.27)より複合材料全体の剛性テンソル D は以下の様に表すことが出来る[91].

$$D = \sum v_r D_r A_r \quad (3.28)$$

一般的に v_r , D_r は既知の場合が多いため、(3.28)式において、strain concentration tensor A_r を導出することが出来れば複合材料全体の剛性テンソル D を算出することが出来る。

3.4.4 単一不均質物モデルの strain concentration tensor の導出

3.4.2節で不均質物モデルが固有ひずみを有する均質物モデルで表現できることを示した。そこで本節では、Fig.3.11 (b)のような、無限体中(母材中)に楕円体不均質物が単一で存在する場合のstrain concentration tensorを、等価介在物法を用いてFig.3.11(a)の介在物モデルに置き換えることで導出する。以下では第0相を母相(マトリクス, 母材), 第1相を不均質物(CNT)として扱う。

単一の介在物と母相の二相のみを考えているので、平均ひずみ定理および式(3.25)より、

$$\boldsymbol{\varepsilon}^0 = \bar{\boldsymbol{\varepsilon}} = \nu_0 \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_0 + \nu_1 \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_1 \approx \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_0 \quad (3.29)$$

と近似することが出来る。ただし、 $\boldsymbol{\varepsilon}_0$, $\boldsymbol{\varepsilon}_1$ はそれぞれ母材, 介在物でのひずみを表している。また、母相, 不均質物の弾性係数をそれぞれ D_0 , D_1 とすると式(3.21)より、

$$D_0(\bar{\boldsymbol{\varepsilon}} + \boldsymbol{\varepsilon}_{pt} - \boldsymbol{\varepsilon}^*) = D_1(\bar{\boldsymbol{\varepsilon}} + \boldsymbol{\varepsilon}_{pt}) \quad (3.30)$$

が成立する。また、式(3.19)から介在物の平均ひずみ $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_1$ について

$$\bar{\boldsymbol{\varepsilon}} + \boldsymbol{\varepsilon}_{pt} = \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_1 \quad (3.31)$$

が成り立つので、式(3.26)は、

$$D_0^{-1} D_1 \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_1 = \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_1 - \boldsymbol{\varepsilon}^* \quad (3.32)$$

と書き換えることが出来る。また、上式の両辺から S_0 をかけ、さらに

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{pt} = S_0 \boldsymbol{\varepsilon}^* = \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_1 - \bar{\boldsymbol{\varepsilon}} \quad (3.33)$$

であるから、介在物の平均ひずみと物質全体の平均ひずみの関係が以下の通り得られる。

$$\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_1 = \left[I + S_0 D_0^{-1} (D_1 - D_0) \right]^{-1} \bar{\boldsymbol{\varepsilon}} = A_1^{di} \bar{\boldsymbol{\varepsilon}} \quad (3.34)$$

ここで、

$$A_1^{di} = \left[I + S_0 D_0^{-1} (D_1 - D_0) \right]^{-1} \quad (3.35)$$

は、dilute approximationにおけるstrain concentration tensorを示し、単一の介在物を仮定した場合、(3.35)式は体積含有率が小さい場合しか成立しないことを表している。

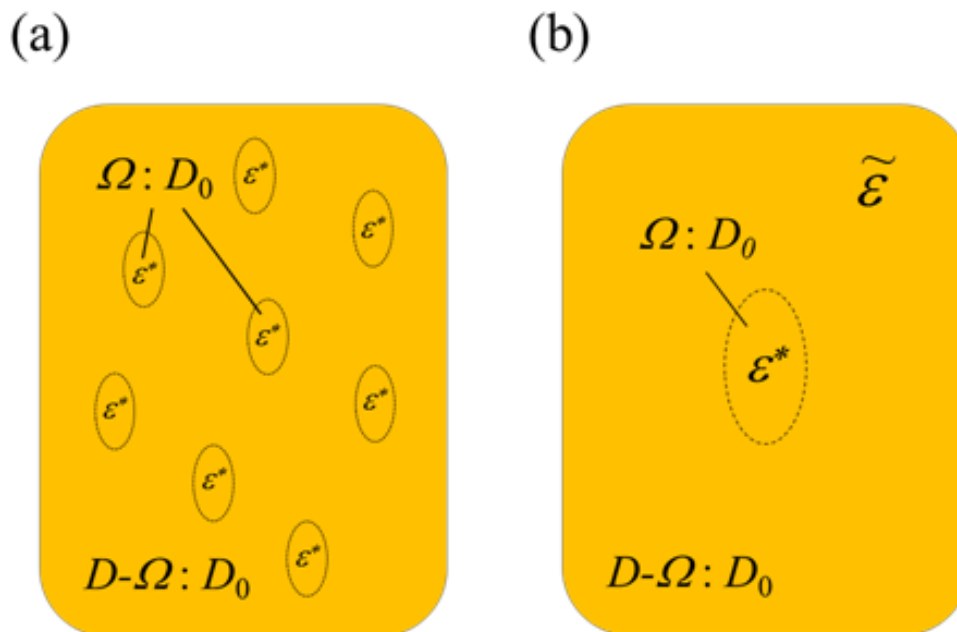


Fig.3.12 Illustration of (a) inclusions model and (b) mono-inclusion model approximated Mori-Tanaka theory.

3.4.5 森・田中の平均場理論

Eshelbyの等価介在物法では、無限大の母材に楕円体介在物が一つ存在する場合を考慮している。そのため、固有ひずみを持つ領域が母材の大きさに比べて十分小さい場合には等価介在物法をそのまま適用できる。しかし、多数の介在物が存在する場合、介在物間の相互作用を考慮する必要がある。具体的には、他の介在物からくるEshelbyの解（楕円体介在物の外側のひずみ） ε' と境界の自由表面での面力をゼロに補正する鏡像ひずみ ε'' を考慮しなければならない。楕円体内部のひずみは式(3.6)のように求めることができるが、楕円体外部のひずみおよび鏡像ひずみを求めることは一般に困難である。そのため、 ε' と ε'' の和の平均 $\tilde{\varepsilon}$ を考え、これを母材でのひずみと定義する。これが森・田中の平均場理論の基本的な考え方である[92]。母材中におけるひずみの局所的な変化を平均化して一様としているため、理論的な厳密さには欠けることが指摘されているが、以下に森・田中の平均場理論を用いたEshelbyの等価介在物法の拡張による剛性テンソル D の算出方法を示す。

初めに、Fig.3.12 (a)に示した無限体中に多数の介在物が存在する状態に、もう1個の介在物を加えることを考える。新たに加えた1個の介在物は多数の介在物中の1個なので、体積率に対する影響は無視できる程度に小さいが、母材の平均化されたひずみ $\tilde{\varepsilon}$ により周りの介在物から影響を受ける。よって、Fig.3.12 (a)に示した多数の介在物が存在する場合を、Fig.3.12 (b)に示した様な平均ひずみが

$\tilde{\varepsilon}$ の母材中に介在物が1個存在する場合に近似し、3.4.4節で説明した手法で解くことが出来る。

Fig.3.12 (b)に示した様な単一介在物モデルの場合、無限遠でもひずみ ε^0 と母相の平均ひずみ $\tilde{\varepsilon}$ が等しいと考えられる。この場合、加えた介在物の平均ひずみと物質全体の平均ひずみの関係は式(3.34)同様にdilute approximationにより求めた A_r^{di} を用いて、

$$\bar{\varepsilon}_r = A_r^{di} \bar{\varepsilon}_0 \quad (3.36)$$

と仮定される。また、式(3.25)より、

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \sum v_r \bar{\varepsilon}_r = \left(\sum v_r A_r^{di} \right) \bar{\varepsilon}_0 \\ \Leftrightarrow \bar{\varepsilon}_0 &= \left(\sum v_r A_r^{di} \right)^{-1} \bar{\varepsilon} \end{aligned} \quad (3.37)$$

となる。上式を式(3.36)に代入すると、

$$\bar{\varepsilon}_r = A_r^{di} \left(\sum v_r A_r^{di} \right)^{-1} \bar{\varepsilon} = A_r \bar{\varepsilon} \quad , \quad (A_r = A_r^{di} \left(\sum v_r A_r^{di} \right)^{-1}) \quad (3.38)$$

と書き表すことができ、介在物が多数ある場合のstrain concentration tensorが得られる。従って複合材料の剛性テンソル D は式(3.28) (3.37)から、

$$D = \sum v_r D_r A_r = \sum v_r D_r A_r^{di} \left(\sum v_r A_r^{di} \right)^{-1} \quad (3.39)$$

で求められる。この手法をEshelby/Mori-Tanaka理論と呼ぶ[85]。

3.4.6 介在物に配向分布がある場合の剛性テンソルの算出

3.4.5節までで求めた複合材料の剛性テンソル D は介在物(CNT)をすべて一方に配向しているものとして解析を行っている。しかし、本研究で使用した配向CNTシートにおいても、Fig.2.4 (b)に示したように、CNTの配向は完全には一方向に揃っておらず、それを考慮する必要がある。本研究では、CNTの配向を測定後、それを平均化することで、平均化を考慮した剛性テンソル $\{D\}$ を算出し、その補強効果について検討を行うこととした。CNTの配向を定量化する手法については後述することとして、本節では平均化した剛性テンソル $\{D\}$ の算出方法について説明する。

平均ひずみ $\bar{\varepsilon}$ の式(3.25)は、介在物の配向を考慮すると以下の様を書くことが出来る。

$$\bar{\varepsilon} = v_0 \varepsilon_0 + \sum_{r=1} v_r \{ \bar{\varepsilon}_r \} \quad (3.40)$$

式中の中括弧 $\{\}$ は平均化したテンソルを表している。

また、式(3.36)も同様に、

$$\{\bar{\varepsilon}_r\} = \{A_r^{di}\} \bar{\varepsilon}_0 \quad (3.41)$$

と表せる。上式を式(3.40)に代入すると、

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \left(v_0 I + \sum_{r=1} v_r \{A_r^{di}\} \right) \bar{\varepsilon}_0 \\ \Leftrightarrow \bar{\varepsilon}_0 &= \left(v_0 I + \sum_{r=1} v_r \{A_r^{di}\} \right)^{-1} \bar{\varepsilon} \end{aligned} \quad (3.42)$$

となる。この式を式(3.36)に代入すると、strain concentration tensor A_r は以下の様に求められる。

$$A_r = A_r^{di} \left(v_0 I + \sum_{r=1} v_r \{A_r^{di}\} \right)^{-1} \quad (3.43)$$

一方介在物に配向がある場合、平均応力 $\bar{\sigma}$ の式(3.25)は、

$$\bar{\sigma} = v_0 \sigma_0 + \sum_{r=1} v_r \{\bar{\sigma}_r\} \quad (3.44)$$

となる。この式に、

$$\{\bar{\sigma}_r\} = \{D_r A_r\} \bar{\varepsilon}, \quad \bar{\sigma}_0 = D_0 \bar{\varepsilon} \quad (3.45)$$

を代入すると、

$$\bar{\sigma} = \left(v_0 D_0 + \sum_{r=1} v_r \{D_r A_r\} \right) \bar{\varepsilon} \quad (3.46)$$

となる。従って、介在物の配向を考慮した複合材料の剛性テンソル $\{D\}$ は、

$$\begin{aligned} \{D\} &= v_0 D_0 + \sum_{r=1} v_r \{D_r A_r\} = v_0 D_0 + \sum_{r=1} v_r \left\{ D_r A_r^{di} \left(v_0 I + \sum_{r=1} v_r \{A_r^{di}\} \right) \right\} \\ &= v_0 D_0 + \sum_{r=1} v_r \{D_r A_r^{di}\} \left(v_0 I + \sum_{r=1} v_r \{A_r^{di}\} \right) \end{aligned} \quad (3.47)$$

と表すことができる。今回のような、CNT と樹脂のみで構成される二相系では、

$$\{D\} = \left(v_m D_m + v_f \{D_f A_f\} \right) \left(v_m I + v_f \{A_f\} \right)^{-1} \quad (3.48)$$

と書ける。

この平均化した剛性テンソル $\{D\}$ を求めるための方法について説明する。 $\{D\}$ は材料の剛性テンソルなので 4 階のテンソルであり、その成分を今後 D_{ijkl} と記すこととする。

x - y - z で記した 3 次元空間の基準座標系から見て配向がその軸上に無い CNT を、

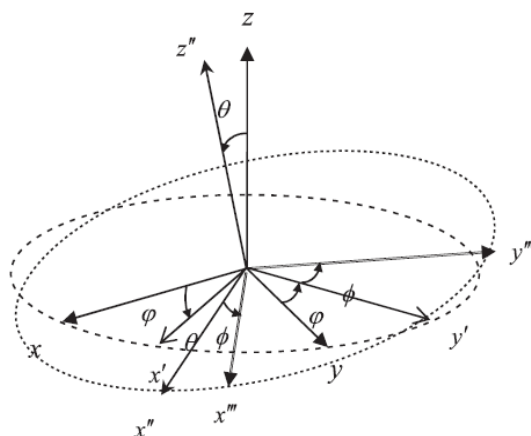


Fig.3.13 Transformation of coordinate system [85].

Fig.3.13 に示すように、 z 軸を中心として角度 ϕ 、 y 軸を中心として角度 θ 、 z 軸を中心として角度 ϕ 、この順番に回転させた新しい x'' - y'' - z'' 座標系を基準とする軸上に配向した CNT であると考え(この回転角を表す手法はオイラー角と呼ばれ、3次元ユークリッド空間中の剛体の姿勢を表すための手法の一種である)。この場合 $\{D_{ijkl}\}$ はオイラー角を用いて以下のように表せる。

$$\{D_{ijkl}\} = \int_{\phi} \int_{\theta} \int_{\varphi} D_{mnpq} l_{mi} l_{nj} l_{pk} l_{ql} n(\phi, \theta, \varphi) \sin \theta d\phi d\theta d\varphi \quad (3.49)$$

ここで、 $n(\phi, \theta, \varphi)$ はその角度における CNT の配向が存在する確率密度を示す関数であり、以降配向分布関数と記す。配向分布関数は確率密度と同じ意味を持つのであるから領域全体にわたって積分すると

$$\int_{\phi} \int_{\theta} \int_{\varphi} n(\phi, \theta, \varphi) \sin \theta d\phi d\theta d\varphi = 1 \quad (3.50)$$

を満たす関数と定義される。また座標変換テンソル l_{ij} は

$$l_{ij} = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta \cos \varphi - \sin \phi \sin \varphi & \cos \phi \cos \theta \sin \varphi - \sin \phi \cos \varphi & \cos \phi \sin \theta \\ -\sin \phi \cos \theta \cos \varphi & -\sin \phi \cos \theta \sin \varphi + \cos \phi \cos \varphi & -\sin \varphi \sin \theta \\ -\cos \varphi \sin \theta & -\sin \varphi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (3.51)$$

となる[85].

CNT が平面内のみに分布した2次元空間の場合は、 $\theta = \frac{\pi}{2}$ 、 $\varphi = 0$ なので、式(3.49)~(3.51)はより簡易に書き下すことが可能である。この場合は

$$\{D_{ijkl}\} = \int_{\phi} D_{mnpq} l_{mi} l_{nj} l_{pk} l_{ql} n(\phi) d\phi \quad (3.52)$$

$$\int_{\phi} n(\phi) = 1 \quad (3.53)$$

$$l_{ij} = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.54)$$

となる。

以上の定式化より、CNTの配向分布関数 $n(\phi, \theta, \varphi)$ を何らかの形で求めることができれば、本複合材料の剛性テンソル $\{D\}$ を算出することができ、その結果からCNTの見かけ上の弾性率を計算することが可能であることがわかる(4階のテンソルを剛性マトリックスに変換する方法はAppendix Bにて記す)。本計算における配向分布関数の具体的な算出方法は3.6節で述べる(CNTが2次元・3次元方向にランダム配向した場合の計算方法については、文献[84-86]が詳しい)。

3.5 CNT配向の定量的評価

本節では、実験に用いたCNT強化複合材料中におけるCNTの配向を取得する方法および取得結果について述べる。

3.5.1 CNT配向の評価方法

本研究で製作した配向CNT/エポキシ複合材料は、材料内部でCNTのうねりや不整配向が存在している。CNTのうねりが複合材料の弾性率に及ぼす影響について解析的手法を用いて検討した例は多く報告されている[93,94]。一般的なうねりの評価には、うねりを三角関数で近似した場合、波長 A と振幅 L (代表長さ)の比をwaviness ratioとしてCNTのうねりを定量的に扱うことが多い。しかし、実際の材料中におけるCNTのうねりは一様では無いため、waviness ratioを用いて定量的に評価することは困難であることが指摘されている[76,95]。そのため本研究では、CNTを十分に直線的に近似可能な長さを代表長さとし、CNTのうねりを配向した短いCNTの集合と捉えることで荷重軸方向に対する配向角度 θ を

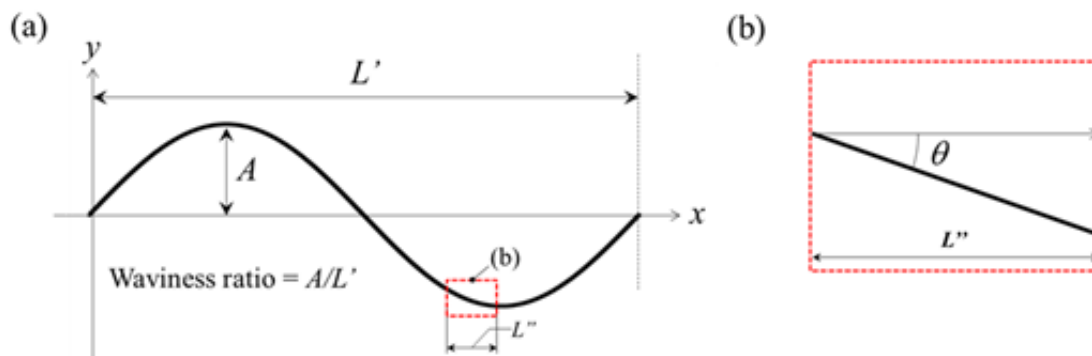


Fig.3.14 Explanation for estimation of fiber morphology, (a) method waviness estimation by waviness ratio, (b) method to estimate of fiber orientation angle only using this study [76, 93-95].

用いて CNT 配向状態の評価を行った。Fig.3.14 (a),(b)に waviness ratio による CNT うねりの評価方法および本研究で行った代表長さ L'' を短くした場合の評価方法の比較のための概略図を示す。本研究では、 L'' を $2\ \mu\text{m}$ とし、SEM 画像を分割することによってその評価を行った(この長さを採用した理由は文献[76]で指摘されている)。

文献[76]および[95]では、CNT の配向評価は予ひずみを付与することによる配向の改善に主眼を置いているため、CNT の体積含有率の変化に対しての評価は行われていない。そこで、本研究では予ひずみを付与したものは対象とせず、体積含有率の変化に伴う CNT の配向角について評価を行うこととした。具体的には、Table.3.1 中の Comp #1 ~ Comp #5 (Comp #6 は成形不良が確認されているため取り扱わないこととする)を対象とし、文献[76]の方法と同じ手法で解析を行った。なお、Comp #2 においては文献[76]の $\epsilon_{\text{pre}} = 0\%$ 材料と同一であるため、そのデータを引用する。

Comp #2 を一例として、具体的な測定過程を Fig.3.15 (a)~(c)に図示する。SEM 画像(Fig.3.15 (a), $12 \times 28\ \mu\text{m}^2$)を CNT の配向方向に $2\ \mu\text{m}$ に分割する(Fig.3.15 (b))。分割した各画像($12 \times 2\ \mu\text{m}^2$)中の CNT を直線で近似し(Fig.3.15(c))、荷重軸方向に対する CNT 配向角度を測定し、ヒストグラムを作成した。配向の取得に使用した SEM 画像を Fig.3.16 (a) ~ (e)に材料の種類(Comp #1 ~ Comp #5)とともに示す。Fig.3.16(a)においては CNT の体積含有率が低く表面に露出した CNT が少なかった。また Fig.3.16 (c) ~ (e)と、CNT の体積含有率が高くなるにつれて表面に露出した CNT の本数が多くなり正確な本数を数えるのが困難になったため、それが原因で生じる誤差を無視できるように 1 画面上から CNT の配向角をのべ 1000 本以上取得することで計測の困難さから生じる計測誤差を小さくした。

第3章 複合材料のマクロ力学特性評価および弾性率向上予測モデルの構築

また,本研究では厚み方向に CNT が配向することによる影響を考察するため,厚み方向の SEM 写真も取得することにした. 写真の取得方法は平面の SEM 写真取得方法と基本的には同じであるが, Comp #1 ~ Comp #5 においては配向の乱れた CNT が露出してしまいその測定が困難であったため,この領域を研磨した Comp #7 のみを対象としその観察を行った. 具体的な取得方法としては,1枚の SEM 画像(Fig.3.17, $6 \times 14 \mu\text{m}^2$)を CNT の配向方向に $2 \mu\text{m}$ に分割することによって行った.

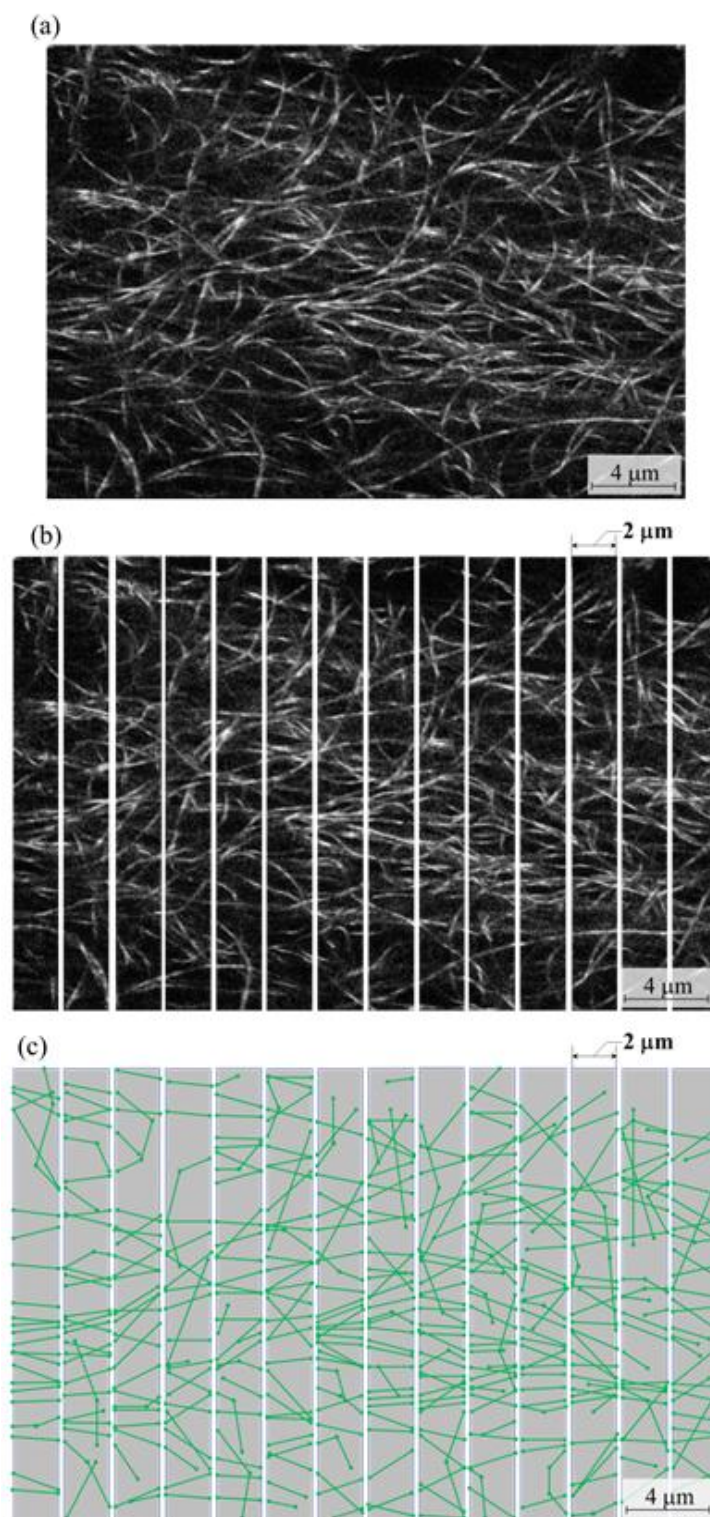


Fig.3.15 Illustration for explanation of procedure to estimate fiber orientation angle, (a) SEM micrograph showing the CNT alignment, (b) divided SEM micrograph and (c) result of measurement [76].

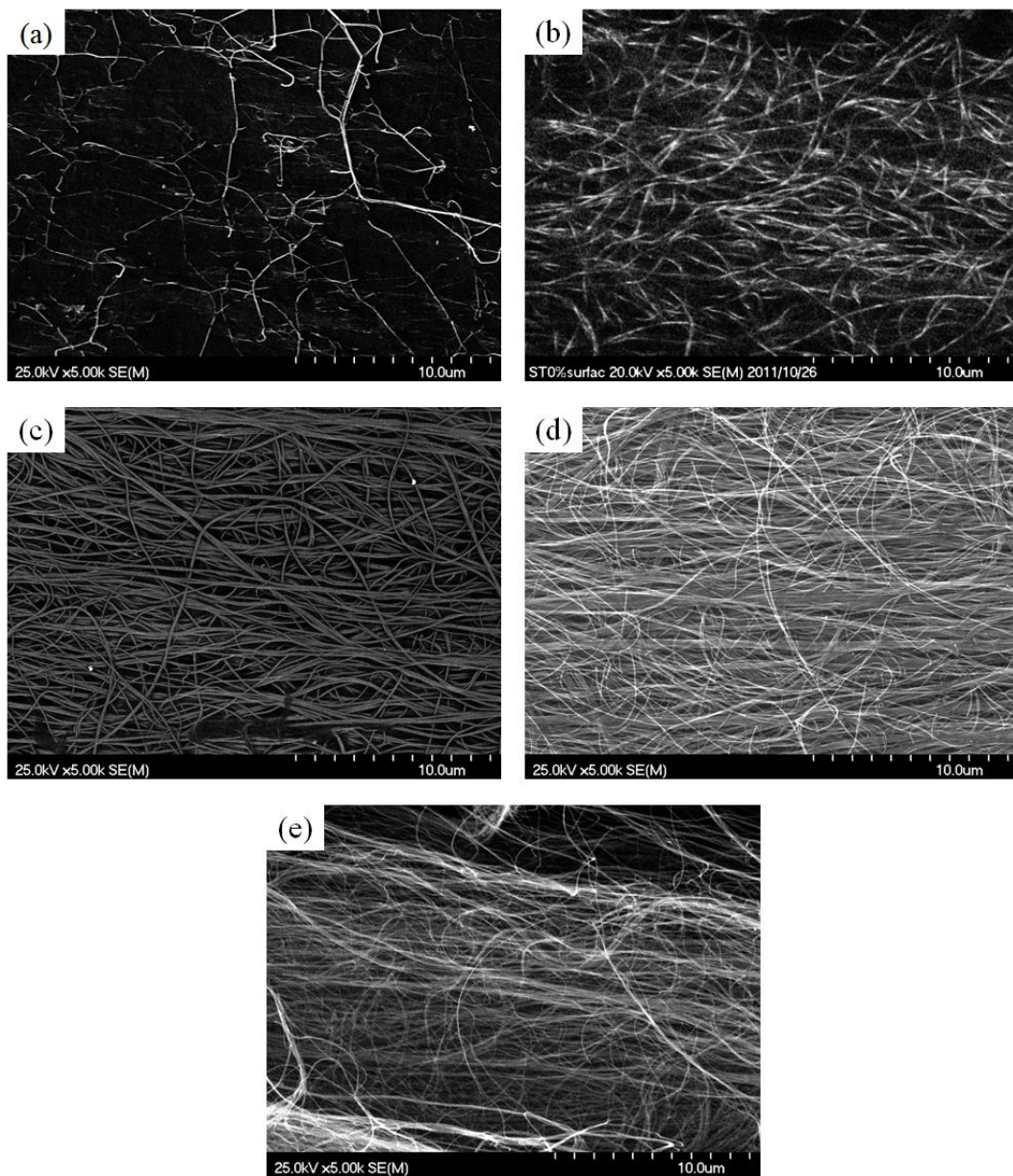


Fig.3.16 SEM pictures for counting orientation angle of CNT, (a) 20 ply (Comp #1), (b) 50 ply (Comp #2, same as Fig.3.15(a)), (c) 100 ply (Comp #3), (d) 150 ply (Comp #4), 200 ply (Comp #5).

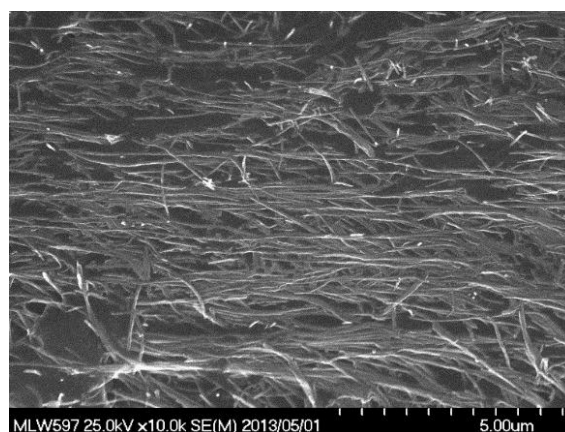


Fig.3.17 SEM picture for counting orientation angle of CNT (for thickness direction).

Sample is obtained from Comp #7.

3.5.2 CNT 配向角の評価結果

Table.3.3 に Comp #1 ~ Comp #5 (材料表面) における CNT の配向角測定結果を, Table.3.4 に Comp #7 (材料厚さ方向) における測定結果を示す (S.D. は配向角の標準偏差 (角度表示) を表す). また, Fig.3.18 (a)~(e) に Comp #1 ~ Comp #5 における CNT の平面内配向角を絶対値 5° 刻みでヒストグラム化したものを, Fig.3.19 に Comp #7 における CNT の厚さ方向配向角を絶対値 5° 刻みでヒストグラム化したものを示す. (Comp #2 の結果は文献[76]から引用している.)

Fig.3.18 から, CNT は引張方向を 0° とするとその方向を中心に配向していることがわかる (ただし, Comp #1 は V_f が低いため樹脂が多く, これらとは異なる傾向を示した.) また, 配向角はおおむね正規分布に近い傾向を示し, その値は Table.3.3 に示した通り V_f に関わらず 30° 前後に集中している. そのため, 文献[76] ではこの標準偏差を算出し, 配向分布関数を計算している

しかし, 詳しくヒストグラムを見てみると, 配向角 $60 \sim 80^\circ$ 付近において明らかに正規分布のグラフよりも大きな頻度を示すと思われる箇所が存在する. より正確な配向分布関数の算出には, この領域の考察は不可欠であろう. また, 配向角が最大で 90° であるのに対し, 標準偏差が 30° であるため, 正規分布の仮定では角度範囲の制限から厳密な正確さに欠けてくることが予想される. そのため正規分布による近似は大きく間違っていないものの, これらの理由から, 本研究では配向分布関数については別の方法で算出し, 文献[76]で行われている, CNT の配向について正規分布を仮定した場合と比較することとした.

また, Table.3.4 および Fig.3.19 に示すように, 試験片の厚さ方向に関しては CNT の配向は 90° を中心として分布しており, 配向角の標準偏差は 22.8° であった (オイラー角を基準としているため, 0° が試験片の厚さ方向 90° が引張方

Table 3.3 Results of counting orientation angle for CNT (in-plane direction).

	Comp #1	Comp #2	Comp #3	Comp #4	Comp #5
Ply count	20	50	100	150	200
$V_f(\%)$	4.5	10.5	21.4	29.6	32.8
CNT count	225	455	1144	1160	1377
Standard Deviation (deg.)	34.7	31.9	30.7	32.3	32.5

Table 3.4 Results of counting orientation angle for CNT (thickness direction).

	Ply count	$V_f(\%)$	CNT count	Standard Deviation (deg.)
Comp #7	50	15.3	644	22.8

向となることに注意を要する). こちらに関しては, 近似曲線を仮定した場合のみ考慮することとした.

第3章 複合材料のマクロ力学特性評価および弾性率向上予測モデルの構築

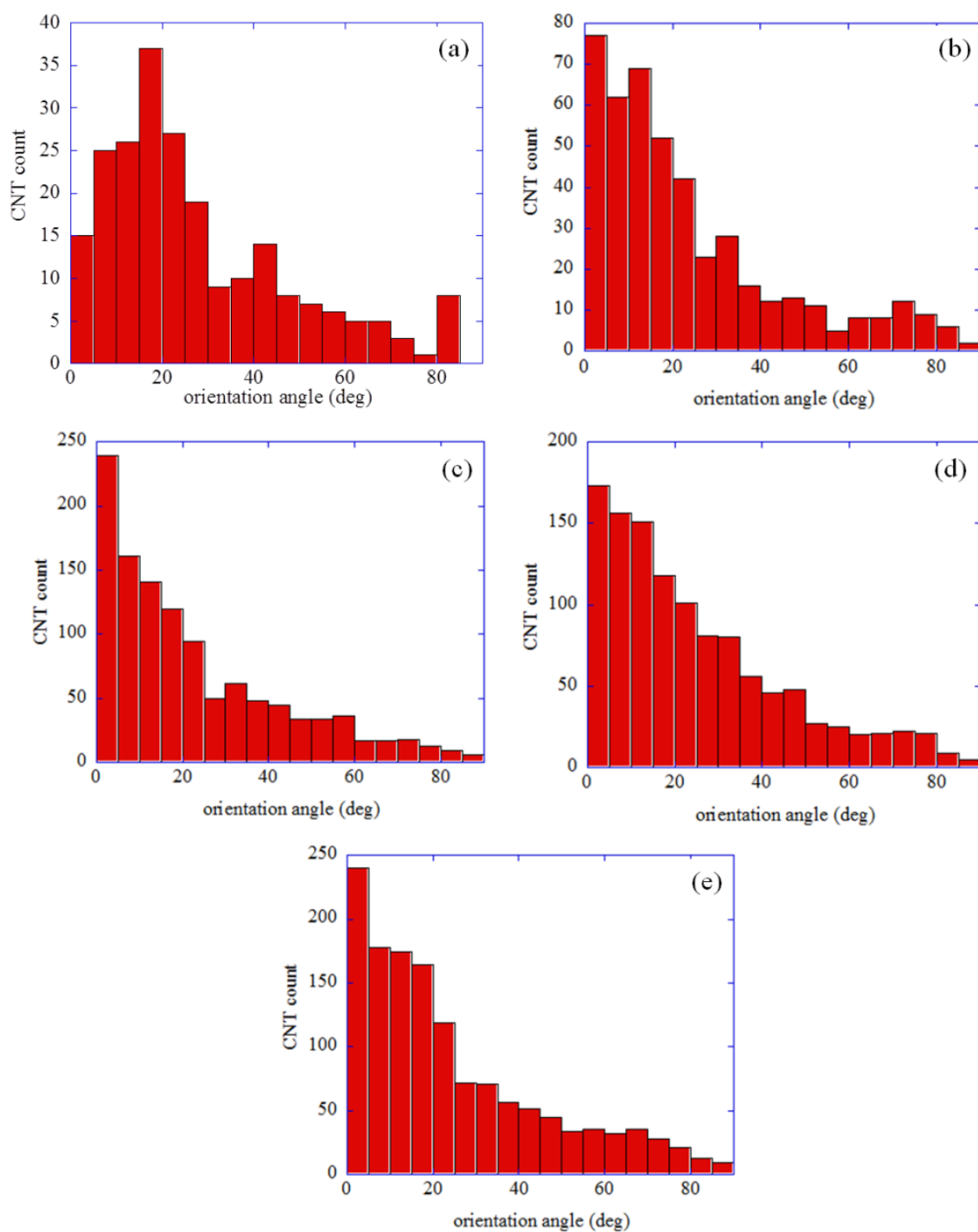


Fig.3.18 Histogram of fiber orientation angle in range of 0 to 90 degree (for in-plane direction, under the assumption of Euler angle), (a)Comp #1, (b) Comp #2, (c) Comp #3, (d) Comp #4 and (e) Comp #5.

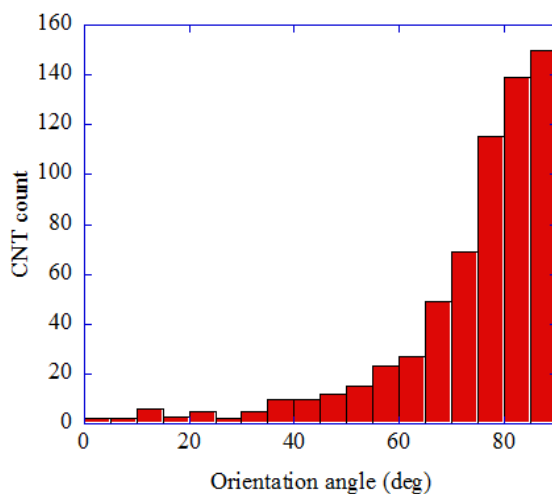


Fig.3.19 Histogram of fiber orientation angle in range of 0 to 90 degree
(For thickness direction, under the assumption of Euler angle).

3.6 配向分布関数の算出方法

本節では、3.5節で取得したCNTの配向分布から配向分布関数を算出する方法について説明する。本研究では、CNTの配向が

- 1) 2次元平面内で正規分布を仮定した場合
- 2) 2次元平面内でCNTの頻度を考慮した場合
- 3) 3次元空間でCNTの頻度を考慮した場合

についてそれぞれ配向分布関数を算出した。

3.6.1 2次元平面内で正規分布を仮定した場合の配向分布関数

2次元平面内の配向分布関数は式(3.52)に示したように $n(\phi)$ と簡単に記すことができる。この場合は、標準偏差を σ として $n(\phi)$ を

$$n(\phi) = \frac{1}{A(\sigma)} \exp\left(-\frac{\phi^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.55)$$

とし、 $A(\sigma)$ を以下の式で表すことで式(3.53)を満たす。

$$A(\sigma) = \int_0^\pi \exp\left(-\frac{\phi^2}{2\sigma^2}\right) d\phi \quad (3.56)$$

3.6.2 2次元平面内でCNTの頻度分布を考慮した場合の配向分布関数

続いて、CNTの配向をより正確に考慮した場合を考える。 $n(\phi)$ を算出する方法はいくつか考えられるが、本研究では配向角を5度刻みに算出したヒストグラムからその頻度を算出し、その変化を6次関数による近似曲線で表現することで頻度の分布を考慮することにした。この場合の配向分布関数は、頻度分布の近似曲線を $f(\phi)$ とすると以下の式で表せる。

$$n(\phi) = \frac{1}{A(\phi)} \int_0^\pi f(\phi) d\phi \quad (3.57)$$

ここで、 $A(\phi)$ を以下の式で表すことで式(3.53)を満たすことになる。

$$A(\phi) = \int_0^\pi f(\phi) d\phi \quad (3.58)$$

3.6.3 3次元空間内でCNTの頻度分布を考慮した場合の配向分布関数

最後に、CNTが厚さ方向にも配向している場合を考える。この場合、配向分布関数 $n(\phi, \theta, \varphi)$ は複雑な関数となり、一般には解析的に解くことは困難であることが予想される。

そこで本研究では、「平面内における配向分布と、面外方向における配向分布は独立である」という仮定の下、配向分布関数を算出することとした。この仮定の下では配向分布関数 $n(\phi, \theta, \varphi)$ は簡略化可能であり、Fig.3.18を用いて算出した頻度分布曲線 $f(\phi)$ と、Fig.3.19を用いて算出した頻度分布曲線 $g(\theta)$ の積で表すことが可能となる(本計算では簡単のため $\varphi = 0^\circ$ とする)。この場合の配向分布関数は以下の式で表せる。

$$n(\phi, \theta, \varphi) = \frac{1}{A(\phi)B(\theta)} \int_0^\pi \int_0^\pi f(\phi)g(\theta) d\phi d\theta \quad (3.59)$$

ここで、 $A(\phi)$ 、 $B(\theta)$ を以下の式で表すことで式(3.53)を満たすことになる。

$$A(\phi) = \int_0^\pi f(\phi) d\phi, \quad B(\theta) = \int_0^\pi g(\theta) d\theta \quad (3.60)$$

本研究では $g(\theta)$ についても、6次関数で近似することとした。

3.7 配向分布関数の算出

Fig.3.20(a) ~ (e)に Fig.3.18(a) ~ (e)から算出した平面内配向の頻度分布およびその近似曲線を、Fig.3.21に Fig.3.19から算出した厚さ方向配向の頻度分布およびその近似曲線を示す。これらのグラフは計算に用いる関係上、横軸の角度をラジアンにて表記している。Fig.3.20(a)では V_f が小さく数えたCNTの本数が少な

第3章 複合材料のマクロ力学特性評価および弾性率向上予測モデルの構築

いため関数の形状は異なるものの、他の材料では関数の形状がよく似ていることから、本研究では配向分布関数の代表として、**Comp #2** を近似曲線における代表データ $f(\phi)$ として2次元平面の配向分布関数の評価を行った。また、Fig.3.21においても Fig.3.20 同様に近似曲線が算出可能であり、これを $g(\theta)$ と仮定することによって以降の計算を行うこととした。 $f(\phi)$ および $g(\theta)$ は、3.6節内で説明したとおり、頻度分布のプロットを6次関数で近似することで再現した。

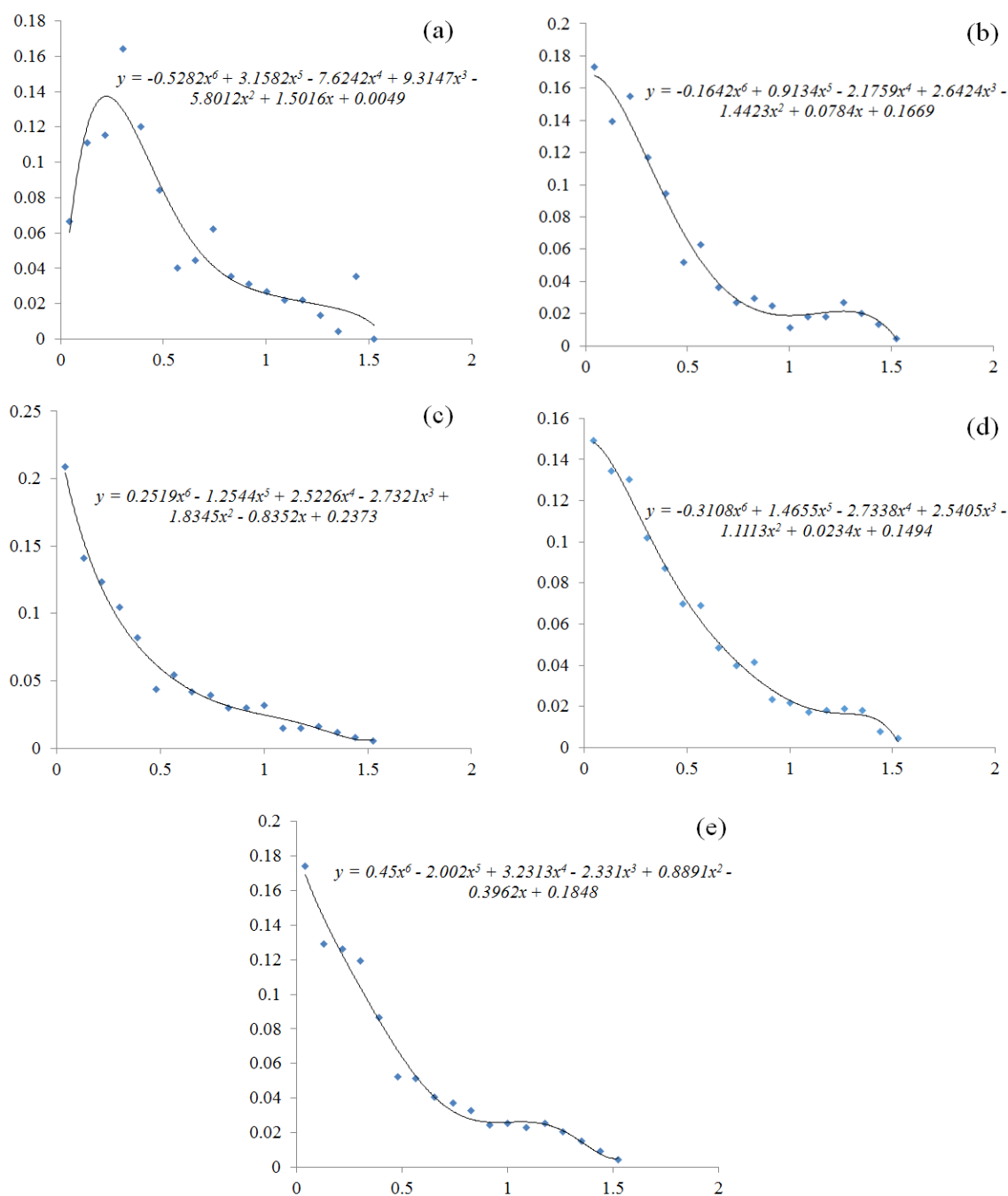


Fig.3.20 Results of fiber orientation frequency counting. Horizontal axis means orientation angle (rad.) and vertical axis means frequency of CNT (Equations mean approximate functions). (a) Comp #1, (b) Comp #2, (c) Comp #3, (d) Comp #4 and (e) Comp #5.

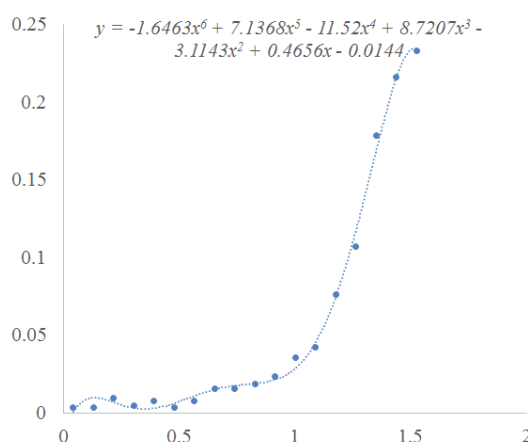


Fig.3.21 Results of fiber orientation frequency counting for thickness direction. Horizontal axis means orientation angle (rad.) and vertical axis means frequency of CNT (Equations mean approximate functions).

3.8 CNT の補強効果検討結果

本節では、CNT の補強効果について具体的な計算を行った。計算のために必要となる基本的なパラメータの決定をまず行い、それらを変化させることで CNT の見かけ弾性率に関する具体的な考察を行うこととした。

3.8.1 計算に用いる CNT のパラメータおよびアスペクト比の決定

本研究では Fig.3.20 (b)および Fig.3.21 で示した配向分布の近似曲線を用いて CNT の見かけ弾性率を計算する。具体的には、CNT のアスペクト比および CNT の引張方向・非軸方向弾性率を仮定し、Eshelby/Mori-Tanaka 理論を用いた計算を行い、その結果と実験値が最も近いものを CNT の見かけ弾性率とすることで、その評価を行った。

始めに、Eshelby/Mori-Tanaka 理論の適用に当たっては、繊維のアスペクト比が Eshelby テンソルに影響を与えることは 3.4 節で述べた。そして繊維のアスペクト比が小さいと、計算結果の収束性が保証できないこと、また本来の CNT は長さが非常に長く、SEM 観察による分解能の限界から仮定した長さ $2 \mu\text{m}$ のアスペクト比 (=40) の近似では本来の長さとかげ離れており、計算の妥当性の検証

が必要であることが文献[76,96]において述べられている。そのため、計算の収束性と、Fig.3.9(b)から得られる繊維露出長から求まる CNT の **multiple fracture** を考慮し、本計算ではこの **multiple fracture** から求まる CNT の平均破断長さを参考にアスペクト比の決定を行うこととした。

平均破断長さの算出には Curtin [97]により提唱された式を用いることとした。Fig.3.22 にその概念を示す。まず、複合材料内で繊維が **multiple fracture** し、ある面で繊維が露出した場合を考える。この場合、単純に考えると、繊維は破断面の左右において長さの短いほうが露出し、かつ破断面以外にも繊維が **multiple fracture** するため、繊維露出長さはさらにその半分となる。従って、露出した繊維長さ($L_{exposed}$)と平均破断長さ(L_{cr})の間には、以下の関係が成立する。

$$L_{exposed} = \frac{L_{cr}}{4} \quad (3.62)$$

ここで、3.3.2 節で示したように、複合材料から露出した CNT の長さは 1.0 ~ 7.1 μm (平均: 4.0 μm)であったことを考慮すると、CNT の平均破断長さは約 16.2 μm となる。CNT の直径が平均 50 nm であることを考慮すると、アスペクト比は約 320 となり、最低でもこの程度の値を仮定しないと計算結果の妥当性が失われることがわかる。また、小笠原らにより計算の収束性を考察した結果、アスペクト比が 300 以上の計算においてはその弾性率がほぼ収束していくことが報告されている[96]。これらのことから、本計算では CNT のアスペクト比を 300 と仮定することで、計算の収束性と CNT 長さの妥当性を両方考慮した計算を行うこととした。

また、CNT はその構造上著しい異方性を有していることは第 1 章で述べた。配向が分布している場合、非軸方向(径方向)の弾性率が複合材料の弾性率に影響を及ぼすことが予想されるため、予測弾性率の算出にはこの領域に関する考察も行わなければならない。しかし、CNT の非軸方向弾性率は文献による報告が少ないため一意に定めるのは難しい。そこで本研究では、文献[32]で報告されている CNT の非軸方向弾性率を基準に、まず非軸方向の弾性率が複合材料の弾性率に及ぼす影響について考察し、その結果を元に軸方向(長さ方向)の弾性率を変化させることで、見かけ弾性率を算出することとした。Table.3.6 に本計算で用いた CNT および樹脂の弾性率、ポアソン比、仮定した CNT のアスペクト比を示す。樹脂の弾性率は実験による引張方向弾性率をもとに、ポアソン比を仮定し算出したものを用いている。Table.3.6 における CNT の剛性は文献から引用した基準値であり、実際の計算においてこのパラメータを任意で変化させることによって、計算の妥当性を評価している。実際のパラメータは計算結果において併記する。

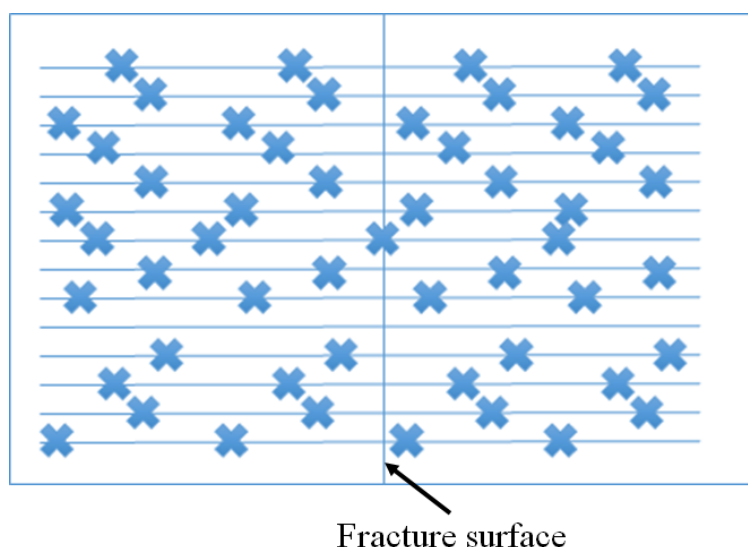


Fig.3.22 Image of Curtin's law.

Table.3.6 Mechanical properties of CNT and polymer used in the calculations (Stiffness of CNT is obtained from Ref.[32] and these parameters are variables).

	Stiffness (GPa)			Poisson's ratio (fixed)		Aspect Ratio (fixed)
	E_1	E_2	G_{12}	ν_{12}	ν_{23}	α
CNT [32]	1190	410	540	0.28	0.28	300
Matrix	2.5 (fixed)		0.961	0.3		

3.8.2 計算による CNT 見かけ弾性率の算出結果および考察

本節では、計算によって CNT の見かけ弾性率を算出した結果について記す。はじめに、CNT の非軸方向の弾性率が全体の弾性率に与える影響について考察し、続いて見かけ上の弾性率を算出した。

3.8.2.1 CNT の非軸方向弾性率が複合材料の弾性率に及ぼす影響

先述の通り、CNT の配向が分布している場合、CNT はすべてが引張方向に廃校しているわけではないため、引張方向に配向していない CNT は非軸方向(径方向)が荷重を受け持つ。そのため非軸方向の弾性率が複合材料の弾性率に影響を及ぼす可能性が大きいことが予想される。

そこで本計算ではまず非軸方向の弾性率(E_2, G_{12})を変化させ、その変化が複合材料の弾性率に及ぼす影響を考察してから、CNT の軸方向弾性率(E_1)の影響を考察することとした。 E_2, G_{12} の値として、文献[32]の値、100 GPa、10 GPa と仮定

した場合の計算を行い、2次元正規分布を仮定した場合、2次元配向分布関数を仮定した場合、3次元配向分布関数を仮定した場合の複合材料弾性率を、CNTの非軸方向弾性率を変化させて算出した結果をそれぞれ Fig.3.23(a)~(c)に示す。また、このグラフのCNT体積含有率0%~30%の範囲を拡大したものを Fig.3.24(a)~(c)に示す。グラフ中に、仮定した E_2, G_{12} の値を併記してある。また、90度方向における弾性率についても同様に Fig.3.25(a)~(c)および Fig.3.26(a)~(c)に示す。

Fig.3.23 および Fig.3.25 から、0度方向および90度方向の弾性率はCNTの非軸方向弾性率に影響を受けることがわかる。特に、CNTの体積含有率が大きくなるにつれて、非引張軸方向に配向したCNTの割合も増加するため、その影響が大きくなると考えられる。

しかし、CNTの体積含有率が小さくなると、Fig.3.24 および Fig.3.26 に示したように、CNTの非軸方向の特性は複合材料の弾性率にほとんど影響を与えなくなっていることがわかった。本研究で用いた複合材料の製作可能な体積含有率は、高々30 vol. %程度であり、また90°材に至っては、10 vol. %のデータのみであるため、本実験および解析からでは、高体積含有率化に伴う非軸方向の弾性率が複合材料に及ぼす影響を考察することはできない。この領域の考察には、たとえば50 vol. %を超えるような、超高体積含有率を有する複合材料を新たな方法で製作し、また0°材、90°材の両方について実験を行う必要があると考えられる。

以上の考察をまとめると、現段階ではCNTの非軸方向弾性率が複合材料の弾性率に及ぼす影響はほとんど考慮せずともよく、従ってCNTの E_2, G_{12} は本計算では文献[32]から引用した値をそのまま用いることとした。

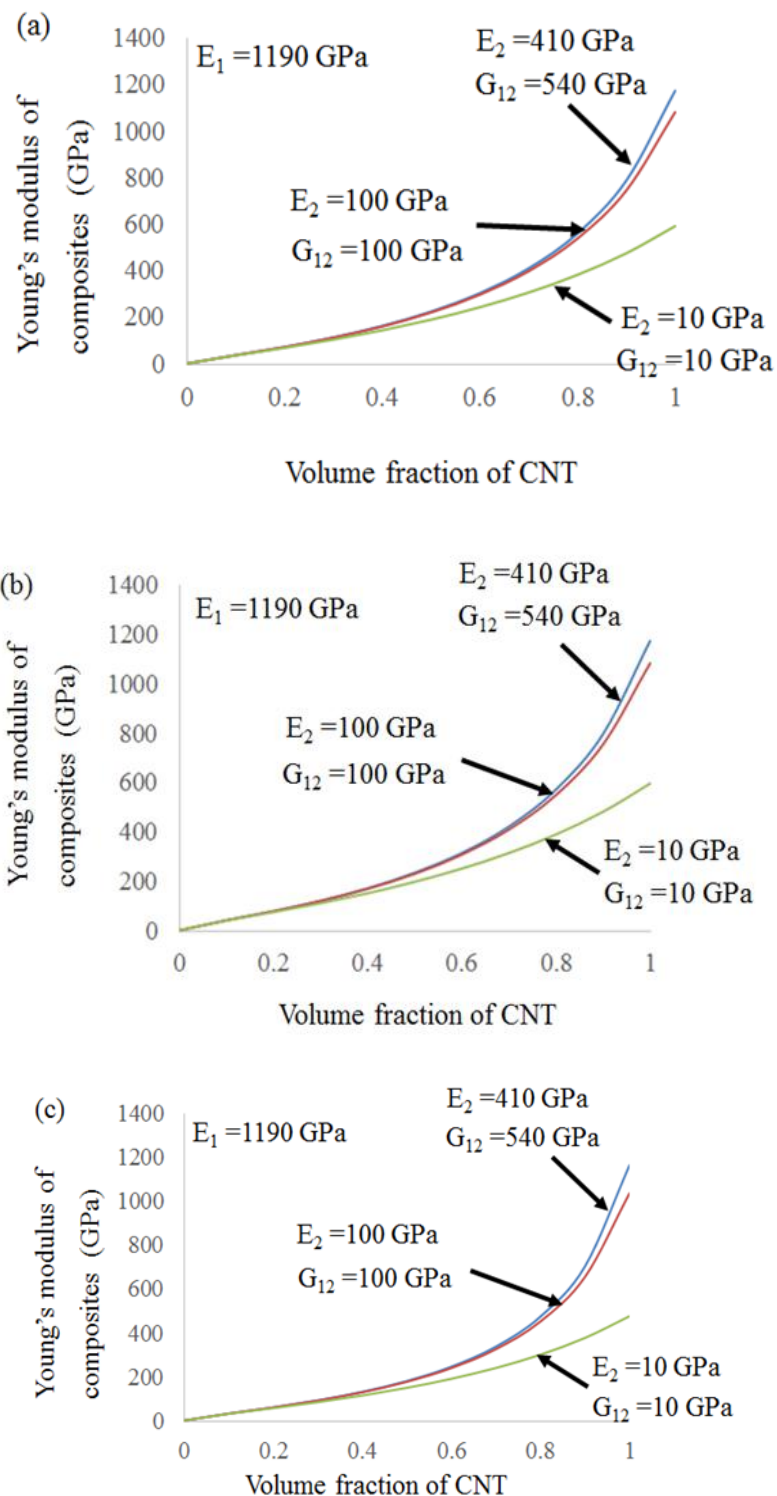


Fig.3.23 Calculation Results for tensile direction that depends on non-axis elastic properties of CNT. (a) Under the assumption of 2-Dimensional normal distribution, (b) 2-Dimensional orientation function, (c) 3-Dimensional orientation function.

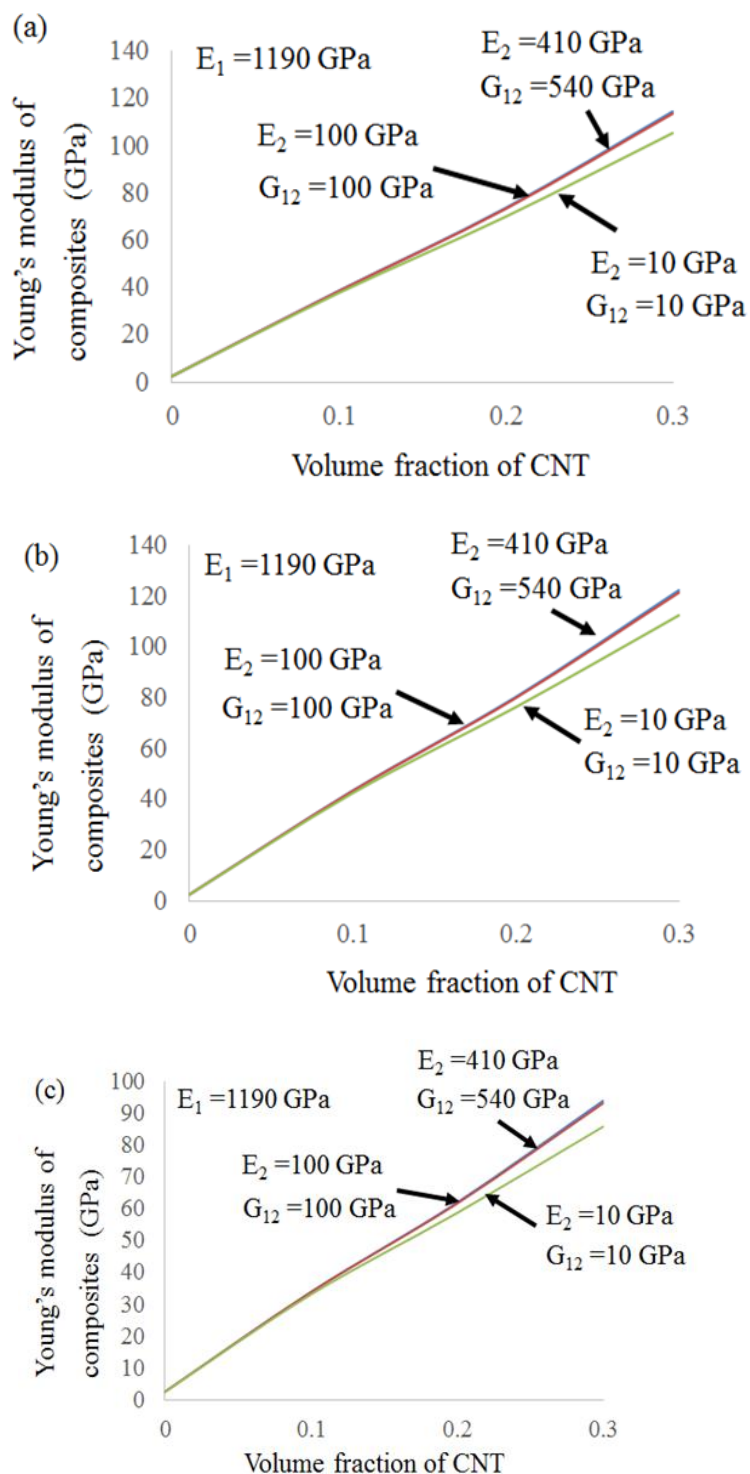


Fig.3.24 Calculation Results for tensile direction that depends on non-axis elastic properties of CNT. (a) Under the assumption of 2-Dimensional normal distribution, (b) 2-Dimensional orientation function, (c) 3-Dimensional orientation function for 0 ~ 30 % volume fraction of CNT.

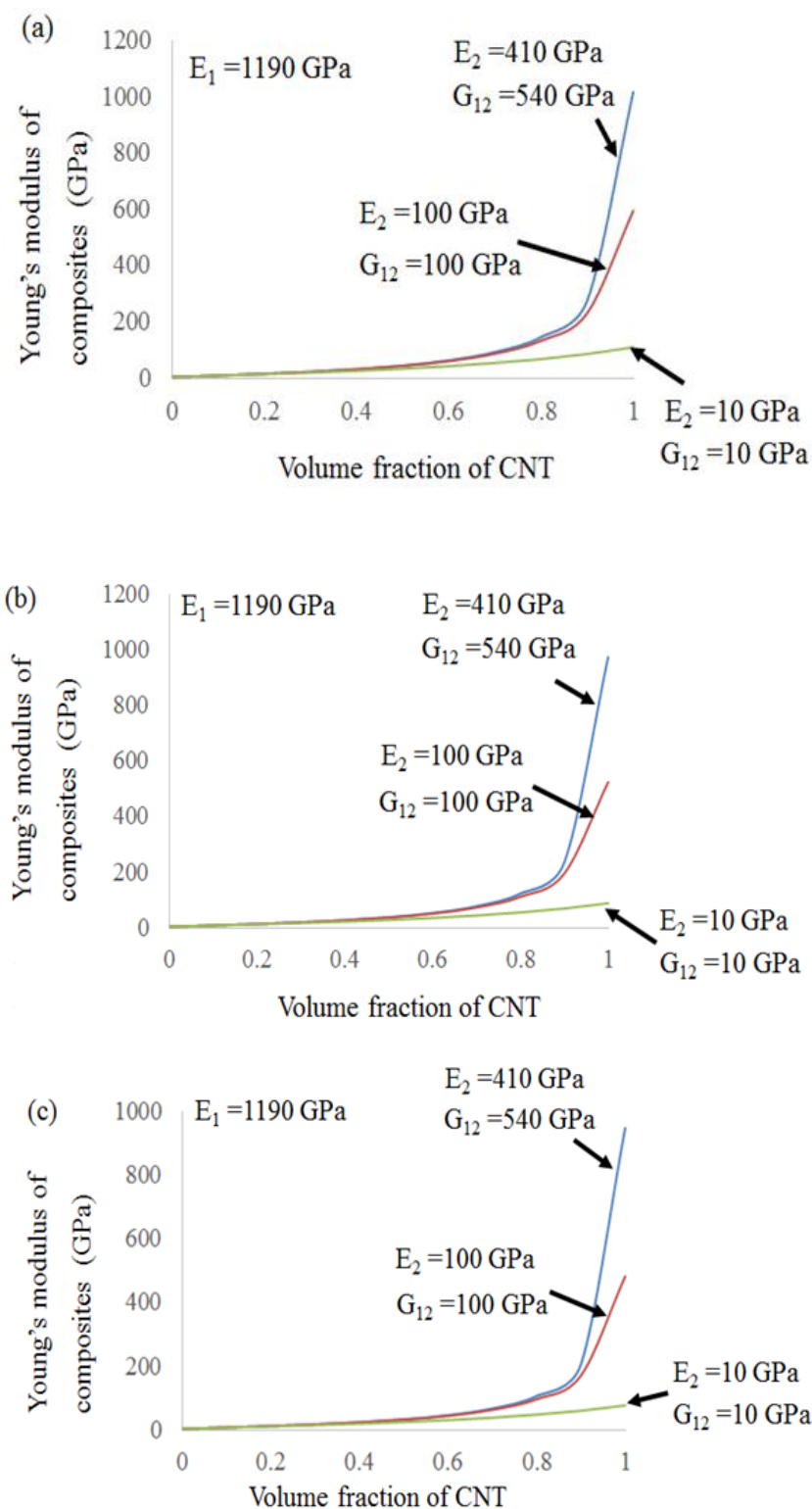


Fig.3.25 Calculation Results for 90 degree direction that depends on non-axis elastic properties of CNT. (a) Under the assumption of 2-Dimensional normal distribution, (b) 2-Dimensional orientation function, (c) 3-Dimensional orientation function.

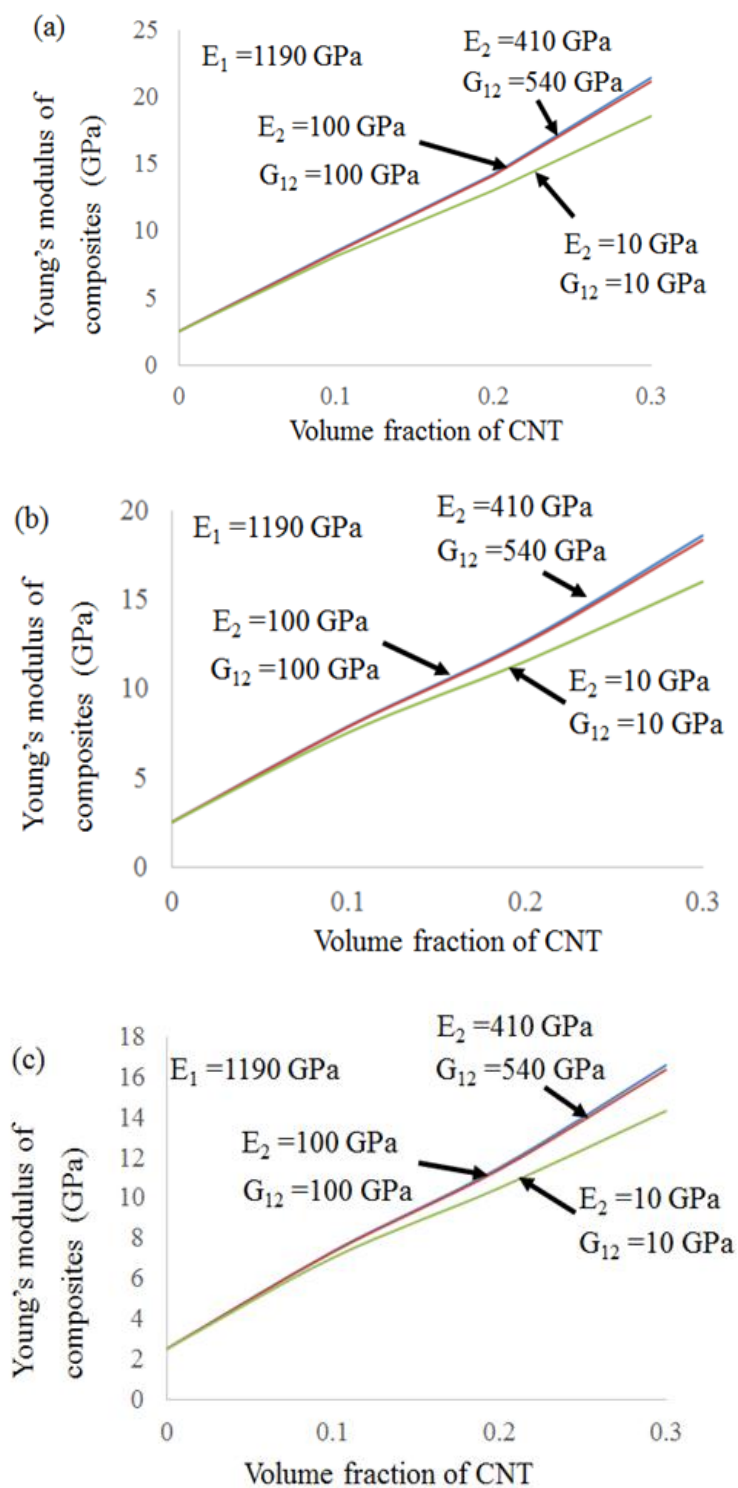


Fig.3.26 Calculation Results for 90 degree direction that depends on non-axis elastic properties of CNT. (a) Under the assumption of 2-Dimensional normal distribution, (b) 2-Dimensional orientation function, (c) 3-Dimensional orientation function for 0 ~ 30 % volume fraction of CNT.

3.8.2.2 CNTの見かけ弾性率算出結果

CNTの非軸方向の弾性率が決定されたところで、CNTの軸方向弾性率を算出することにした。本節では2次元平面を仮定した場合の弾性率、3次元空間を仮定した場合の弾性率算出結果について示す。

1) 2次元平面を仮定した場合の弾性率

2次元平面を仮定した場合の計算は、正規分布を仮定した場合の計算が仲本によって行われている[76]。本計算では、正規分布および配向分布関数を仮定した場合の計算を行い、その結果を比較し考察を行った。

本計算では、実験結果に最も近い E_1 を定めることによってCNTの見かけ弾性率を算出する。Fig.3.27に2次元の正規分布を仮定した場合(standard deviation)、2次元の配向分布関数を仮定した場合(orientation function)における、 E_1 を変化させた場合の複合材料弾性率を計算した結果を示す(なお、standard deviationの仮定では、Comp #2の標準偏差31.8 deg.を仮定した計算を行っている)。実際に変化させた E_1 の値についてはグラフ中に併記してある。 $E_1 = 1190 \text{ GPa}$ [32]を仮定した計算結果から、正規分布の仮定より、本研究の配向分布関数を仮定した場合の弾性率が高く算出されていることがわかる。これは、正規分布の仮定では考慮されていない領域や、正規分布から外れた領域についても考慮しているためと考えられる。(しかしながら、その影響はわずかであった。)

続いて、実験結果に最も近い見かけ弾性率を算出したところ、その値は $E_1 = 600 \text{ GPa}$ であった。これは、3.3節で一方向配向を仮定した場合の算出結果および既存の報告値[83-85]に比べ極めて高い値であることがわかった。

2) 3次元空間を仮定した場合の弾性率

続いて、3.7節で取得した厚さ方向の配向分布も考慮した計算を行った。3次元の計算においては、データの正確性を考慮して、配向分布関数を考慮した計算のみを行うこととした。その結果をFig.3.28に示す。2次元平面の分布を仮定した場合に比べ、3次元空間の計算では同一体積含有率においては弾性率が3/4に低下することがわかった。これは、厚み方向へのCNTの配向分布が影響しているものと考えられる。また、 $E_1 = 800 \text{ GPa}$ と仮定した場合に実験結果と計算結果が最も一致することがわかった。そしてこの見かけ弾性率も、2次元平面の仮定同様3.3節で一方向配向を仮定した場合の算出結果($E_{eff} = 248 \text{ GPa}$)および既存の報告値[83-85]に比べ極めて高い値であった。

続いて、 90° 方向の引張実験結果[81,82]と計算結果の比較を行った。この場合の E_1 は先の計算結果から 800 GPa とした。その結果をFig.3.29に示す。 90° 方向の弾性率は 0° 方向の弾性率に比べその上昇が非常に小さいものの、引張実験結果と比べると体積含有率の上昇に関わらず比較的高い値が算出された。

最後に、45° 方向の引張試験結果から求まる CNT のせん断剛性 $G_{12-comp}$ について考察を行う。この方向に関する考察には文献[82]の実験値を用いる。

0° 材の弾性率を E_1 、45° 材の弾性率を E_{45} 、90° 材の弾性率を E_2 と置くと、せん断弾性係数 $G_{12-comp}$ は以下の式で表される。

$$G_{12-comp} = \frac{1}{\frac{4}{E_{45}} - \frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} + \frac{2\nu_{12}}{E_1}} \quad (3.63)$$

ここで、 ν_{12} は複合材料のポアソン比である。このポアソン比の値は既往研究[82]について取得が試みられているものの、装置の問題から正確な値が取得できなかったことが報告されている。そのため本研究では、 $\nu_{12} = 0.3$ と仮定した場合の計算を行い、その値を算出後、本計算結果と比較することとした(ポアソン比の影響によって $G_{12-comp}$ は影響を受けないことは文献[82]で報告されている)。

文献[82]の値を用いて $G_{12-comp}$ を算出すると、 $G_{12-comp} = 2.2 \text{ GPa}$ ($V_f = 9.0 \text{ vol.}\%$), 4.38 GPa ($V_f = 19.0 \text{ vol.}\%$)となった。この値と本プログラムを用いた計算結果の比較を Fig.3.30 に示す。

面外せん断剛性は実験値に非常に近い値となっている。

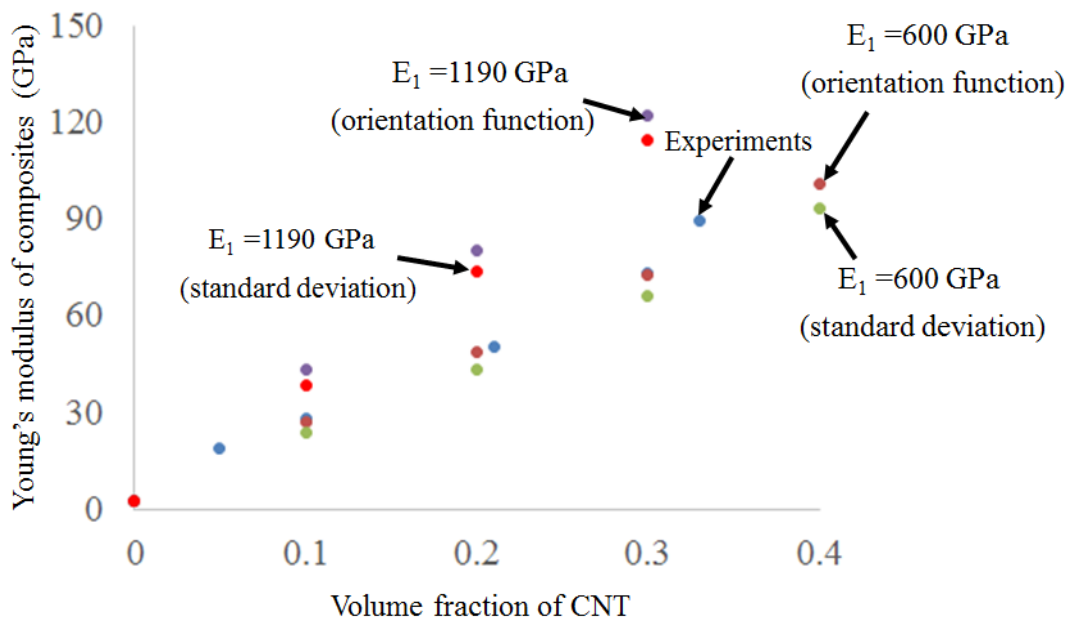


Fig.3.27 Experimental results compared with calculations (under the assumption of 2-Dimensional distribution of CNT). The best fit young's modulus of CNT is $E_1 = 600 \text{ GPa}$.

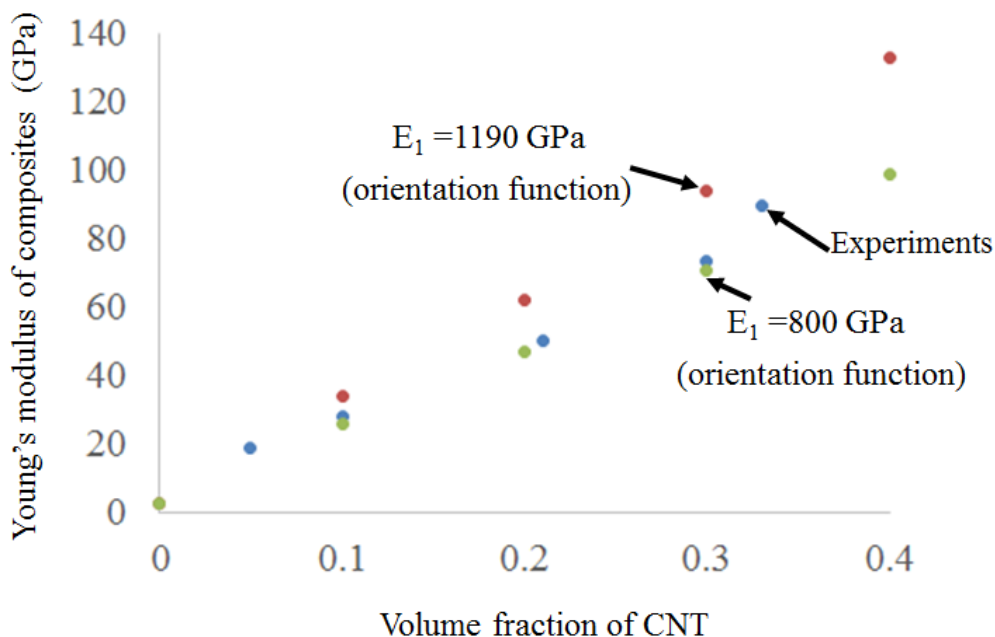


Fig.3.28 Experimental results compared with calculations (Under the assumption of 3-Dimensional distribution of CNT). The best fit young's modulus of CNT is $E_1 = 800$ GPa.

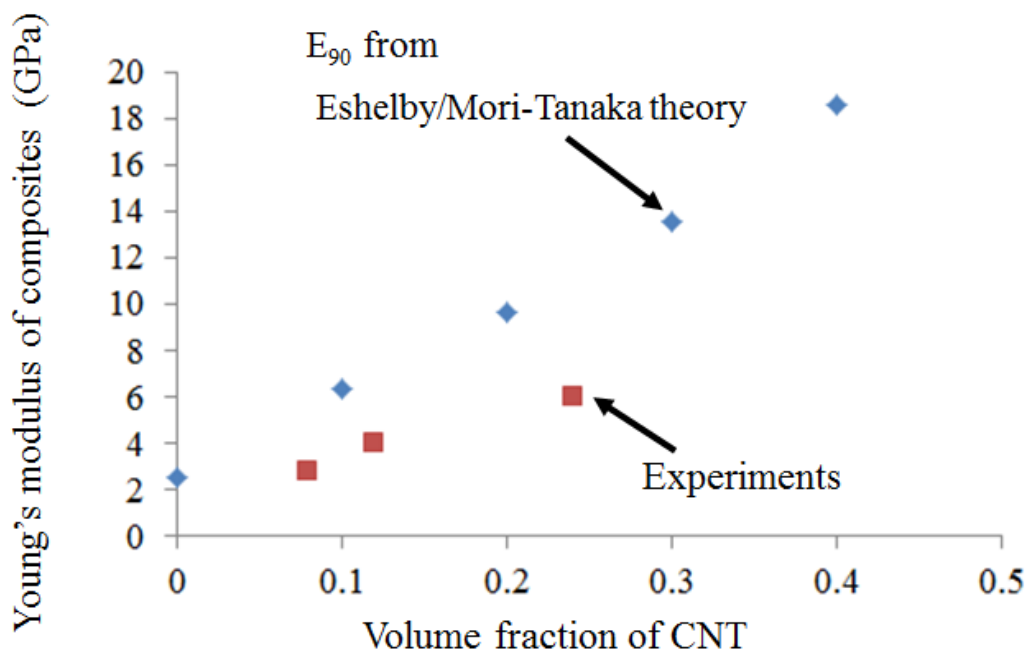


Fig.3.29 Experimental results of 90 degree composites compared with calculations (Under the assumption of 3-Dimensional distribution of CNT).

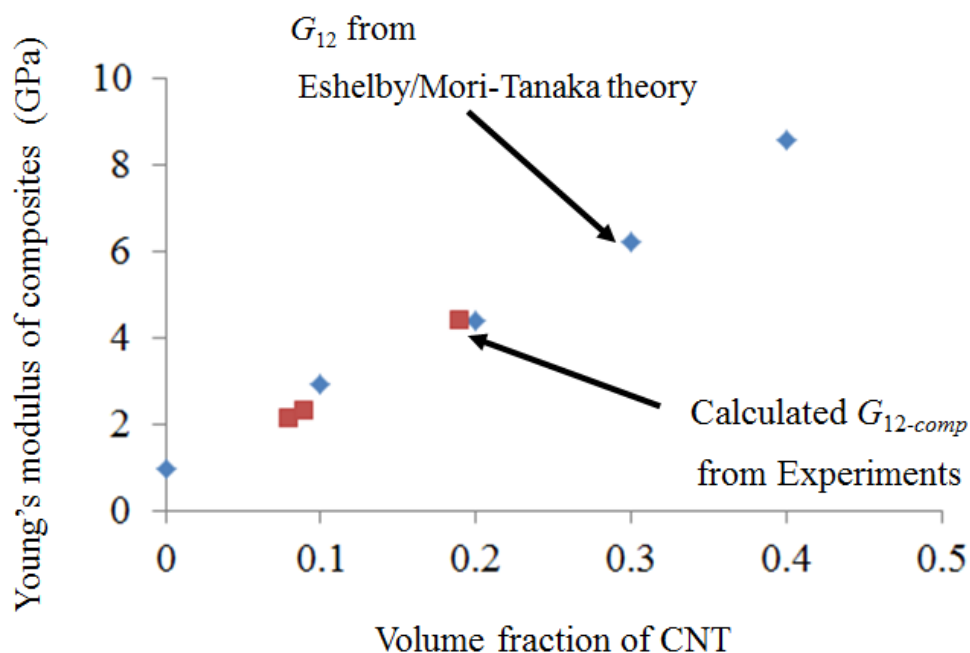


Fig.3.30 Comparison $G_{12-comp}$ from experimental results with those from calculation results (Under the assumption of 3-Dimensional distribution of CNT).

3.9 考察

3.1 ~ 3.8 節において、配向 CNT 強化複合材料の力学特性を実験的に取得し、その力学特性補強効果を Eshelby/Mori-Tanaka 理論によって考察した。本節では、その結果について考察を行う。

まず、CNT の補強効果については、1 方向材を仮定した場合でも $E_1 = 250$ GPa と高い値が得られ、また 2 次元、3 次元と空間を拡張するにつれ $E_1 = 600$ GPa, 800 GPa という、既存の報告[83-85]の $E_{CNT} = 100$ GPa 程度に比べても高い値が得られた。この原因としては、CNT のアスペクト比が非常に高く、樹脂から CNT への界面を通じた荷重伝達が既存の CNT 強化複合材に比べ効率よく行えていること、また CNT の配向分布が既存の複合材料に比べて揃っていることが考えられる。さらに、既存の報告では CNT の配向を直接的に取得していないため、1 方向配向として算出を行っている、また CNT のランダム分布を仮定しても、厚さ方向への考慮を行っていない場合が多く、そのため真値に比べ低い値の考察しか行えていないことが考えられる。その点本研究では、CNT の配向分布を平面・厚さ方向から実験的に取得した結果を用いた考察を行っているため、その結果がより大きな値になったものと考えられる。

第3章 複合材料のマクロ力学特性評価および弾性率向上予測モデルの構築

続いて、計算によって得られた結果の妥当性について検証する。本計算で得られた2次元配向および3次元配向のCNTの見かけ弾性率を、文献[25-38]に報告されている値と比較すると、概ね近い値が得られていることがわかる。これは、既存の研究報告では成しえなかった高い値であり、またCNTの補強効果を最も高効率に実現したものであると考えることができるであろう。

続いて、90°材の弾性率の不一致については、90°方向に配向したCNTが荷重を十分に負荷していないことが考えられる。CNTは筒状の層構造をとるため、層同士の荷重伝達の効率を考える必要がある。一般にCNTの層同士は荷重伝達が非常に悪いため、連続繊維として仮定した計算を行うEshelby/Mori-Tanaka理論では、実際の荷重伝達よりも高く見積もってしまい、従って弾性率が実際の値よりも高く算出されてしまう。また、配向シートを切断する90°材複合材料の製作方法、90°材の体積含有率依存性、CNTと樹脂のせん断方向に垂直な方向の界面接着性など、実験的な妥当性について考察しなければならない問題が多い。

最後に、45°材の引張試験結果を用いて算出した面外せん断方向に関する計算結果は、実験値・解析値ともに程よい一致を得ており、この方向に関する計算はおおむね妥当なものと考えられる。

以上の考察から、本研究によって実験的・解析的に検討されたCNTの補強効果は、既存の報告に比べ非常に高効率であることがわかった。しかし、CNTの配向が3次元に分布しているため、その優れた特性が引張方向に発現していないことも指摘される。この補強効果を引張方向にさらに生かすためには、CNTシートを用意する段階でCNTの配向を平面方向・厚さ方向にさらに揃えることなどが必要であろう。

3.10 まとめ

本章では、配向CNT強化複合材料の引張試験を行い、その引張試験結果について示すとともに、複合材料表面のSEM観察結果を元に、材料内部におけるCNTの配向を定量的に評価し、CNTの配向を考慮したEshelby/Mori-Tanaka理論から算出した弾性率の理論値と引張試験から得られた実験値の比較を行うことで、複合材料中におけるCNTの強化効果について考察した。得られた知見を以下に示す。

1. CNT含有複合材料は従来のCNT分散型の複合材料と比較して、弾性率・引張強度の向上は大きく、適切な条件で成形できた場合、CNT含有量の増加に伴って両者は向上し最大で $V_f = 32.8 \text{ vol.}\%$ のとき弾性率が89.8 GPa、強度

第3章 複合材料のマクロ力学特性評価および弾性率向上予測モデルの構築

が 319 MPa となった。また、CNT の配向が 90° の複合材料においても、 $V_f = 10$ vol. % の複合材料において力学特性を取得した。最後に、引張実験後の複合材料を観察した結果、CNT の sword-in-sheath 破壊が観察された。

2. CNT を直線的に近似できる十分に短い領域において CNT 配向角の定量的評価を行った。その結果、CNT は複合材料中の平面方向、厚さ方向に配向が分布していることが確認された。
3. CNT の配向分布を考慮した Eshelby/Mori-Tanaka 理論により弾性率の理論値を算出した。その結果、CNT の見かけ弾性率として $E_1 = 800$ GPa という、既存の報告に比べてきわめて高い値が得られた。その原因としては、CNT の高アスペクト比や、今まで実験的に取得できなかった CNT の配向が取得可能となったことが挙げられる。また、引張方向への配向制御が力学特性の向上に不可欠であることも同時に示された。

本章において取得した複合材料の力学特性および損傷の進行については、CNT のミクロな特性が影響を及ぼしているものと考えることができる。第4章以降では、CNT 自身の特性や界面接着特性、また損傷に関する特性についても実験的に取得し、考察を試みることとする。

第4章 カーボンナノチューブおよび複合材料のマイクロ力学特性評価

本章では、本研究で用いた CNT そのものを対象とし、CNT の力学特性および CNT と樹脂間の界面強度といった、マイクロな特性を評価する。この領域の特性を知ることは、第3章で扱った力学特性強化機構に直接関係しているだけでなく、第5章以降で行う、複合材料の損傷進展過程およびそのモデル化においても重要な役割を果たしているため、非常に重要であると考えられる。このような CNT 強化複合材料のマイクロ領域全般にわたって実験的な検証を行った例は非常に少ないため、これは本研究における特色の1つであると言える。

4.1 節では、CNT 単体の強度および弾性率について実験的な測定を行った。その結果と既存の報告値とを比較し、CNT 単体の特性について評価する。4.2 節では、CNT と樹脂間の界面強度を測定するための実験装置について説明し、実際に本複合材料を用いて界面強度の取得を試みた結果について報告し、4.3 節では、4.2 節で明らかになった問題点を解決するために、別の CNT/epoxy 複合材料を製作し界面強度の取得を行った。その結果をもとに、本複合材料のマイクロ領域について定量的な考察を行うことを本章の目的とする。

4.1 CNT の強度・弾性率の取得

まず、CNT の強度および弾性率の取得方法について説明する。CNT の強度・弾性率取得についてはさまざまな試みがなされていることは第1章で述べた [25-38]。本研究ではこれらの文献および実験装置の関係から、CNT を直接引張ることで弾性率の取得を行った文献を参考に、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) 内の引張システムを用いてそれらの特性を取得することとした。CNT のマイクロ特性測定は University of Delaware で行い、測定用の SEM には、Zeiss 社製 AURIGA シリーズを用いた。Fig.4.1(a) ~ (b) に実験に用いた Zeiss 社製の SEM および試料室を示す。Fig.4.1(b) に示した通り、この SEM は、SEM に収束イオンビーム加工装置 (Focused Ion Beam: FIB) 用の鏡筒を搭載した複合機であり、また試料室内で動作可能な omniprobe を搭載し、試料固着用のガスインジェクションシステム (Gas Injection System: GIS) 機能を搭載したガンを使用することで、材料の微細な加工やピックアップシステムなどの作業を可能としている [98]。CNT 単体の力学特性は、これら4つの機能を利用することによって、実験的・直接的に取得することとした。

具体的な力学特性の取得方法について記す。まず試料室内に引張破断させた

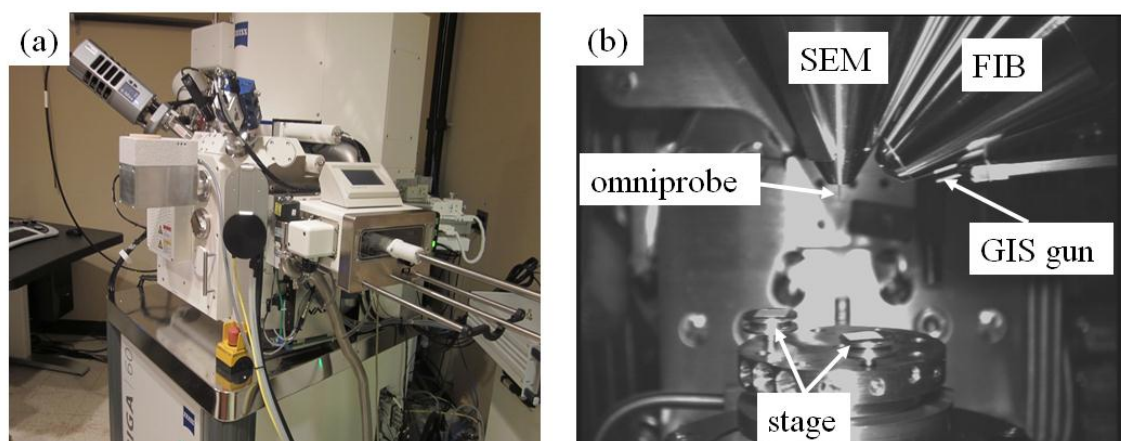


Fig.4.1 (a) Scanning Electron Microscope (SEM, Zeiss Corp.) and (b) Specimen room of SEM (including manipulation system).

複合材料(Comp #2)を用意し、その破断面から露出した1本のCNTを複合材料中から omniprobe を用いて引き抜く(このとき CNT は3章で指摘した通りすでに **multiple fracture** しているため、正確な強度・弾性率の取得を行ったとは言い難いが、もともとの CNT 長さが 1 mm と非常に長く SEM の試料室内ではそのままでは引張試験が行えないこと、および CNT を超音波分散させて粉末状にすることを試みたが、うまく分散せず1本のCNTとして材料の用意ができなかったため、やむを得ずこの方法をとった。そのため本研究で取得した値は、既往研究の強度・弾性率に関する文献との比較も行うことによってその妥当性を検証・補完している)。露出したCNTと omniprobe を接触させ、GISシステムにより白金を蒸着させた後 omniprobe を $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$ で移動させることで、CNTを複合材料中から引き抜いた。この状態では力の測定が不可能なため、CNT単体の力学特性測定ができない。そこで、引き抜いたCNTの他端を固定したカンチレバーに蒸着させることで、力の測定を可能にし、CNTの力学特性を取得することとした。カンチレバーは本来、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)における材料の形状を測定するために使用されるのが一般的であるが、本研究ではSEM内において引張試験を行う際に力を計測する器具として使用した。本節で使用したカンチレバーは nanoworld 社製 ZEILR であり、ばね定数は 1.8 N/m である。

Fig.4.2(a),(b)を用いて、CNTの強度・弾性率の取得方法を説明する。カンチレバーと omniprobe 間にブリッジさせたCNTを、omniprobeのみを $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$ で準静的に移動させることによって引張試験を行う。CNTの強度を測定する場合は破断前と破断直後のSEM写真を、弾性率を測定する場合は omniprobe をわずかに移動させた場合のSEM写真を取得し、それぞれ引張前のSEM写真と比

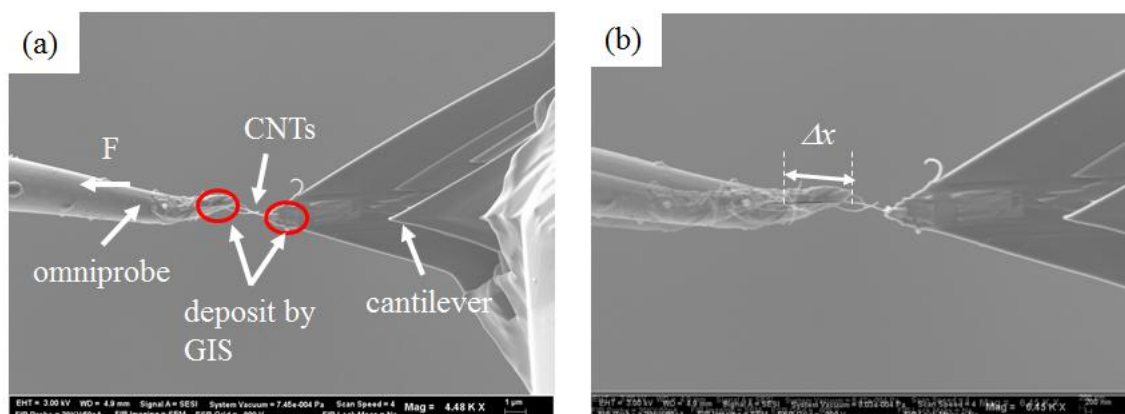


Fig.4.2 (a) Tensile (elastic) testing procedure of CNTs and (b) Comparison before tensile testing with after one.

較することでCNTの特性を取得可能である。

強度 σ を取得する場合は、カンチレバーのばね定数を k 、CNTの断面積を S 、omniprobeの変位を Δx として、以下の式によって算出される。

$$\sigma = F/S \quad (4.1)$$

$$F = k\Delta x \quad (4.2)$$

$$S = \pi(R^2 - r^2)/4 \quad (4.3)$$

ここで、 R はCNTの外径、 r はCNTの内径である。

弾性率 E を取得する場合も同様に、微小変位に要する力を ΔF 、CNTの長さを l 、伸びを Δl として、

$$E = \sigma/\varepsilon \quad (4.4)$$

$$\sigma = \Delta F/S \quad (4.5)$$

$$S = \pi(R^2 - r^2)/4 \quad (4.6)$$

$$\Delta F = k\Delta x \quad (4.7)$$

$$\varepsilon = \Delta l/l \quad (4.8)$$

によって算出される。

この手法によって得られたCNTの強度をTable.4.1およびFig.4.3(a)に示す。本研究では、CNTの外径 R はSEM画像から取得した値を用いて計算し、内径 r はCNTの破断が単純な破断の場合は第2章のTEM観察により取得した10 nm、第3章で観察されたようなsword-in-sheath破壊の場合はSEM観察により取得した値を用いて算出している。CNTの強度に関して言えば、概ねまとまった値が得られており、その値は約3~7 GPa、平均4 GPa程度に分布していた。この値は、一般的に言われているCNTの強度に比べると低い値である。これは、本CNT

の生成方法が関係していると考えられる。強度に関する過去の文献[29-31,33,36]のうち、CVD法を用いて生成されたCNTは、強度に関してかなり低い値が報告されている[33]。本CNTはCVD法により生成されているため、算出されたCNTの値としては低いことが予想され、従って本結果は(破断後の試験片を使用してはいるものの)おおむね妥当な値であると考えられる。

続いてCNTの弾性率取得結果をTable.4.2およびFig.4.3(b)に示す。しかしこの弾性率は、Fig.4.4に示したように、実験装置の構成上引張過程においてCNTをまっすぐに引っ張ることができず、引張方向における正確なひずみを取得することはできなかったため、オーダーを検証する、程度の精度しかない(今後弾性率の取得を試みる場合は、1端を動かさないように固定した装置で取得する必要があるだろう)。得られた結果は400~700 GPaと、既存の文献[25-38]に比べると低いものの、第3章で得られた値とオーダーとしては一致している。CNTがまっすぐ引っ張られなかったことを考慮すると、値としては妥当な範囲であることが推測されるものの、この値を真値として以降の考察を行うのは難しい。よって、この値は今後参照せず、あくまでも参考値とするに留める。

以上から、本CNT自身の力学特性について、弾性率に関しては課題が残るものの、強度に関しては実験的に取得することができた、と言える。特にCNTの強度が低いことに関しては、今後重要な問題となってくる(詳しくは後述する)。

Table.4.1 Strength of CNT (spring constant of cantilever $k = 1.8$ (N/m)).

Experimental No.	1	2	3	4	5
Outerwall diameter of CNT R (nm)	48.3	48.8	45.1	60.6	77.5
Innerwall diameter of CNT r (nm)	10	10	10	39	41
Displacement of cantilever x (μm)	3.2	2.3	2.5	3.6	6.3
Applied force F (μN)	5.7	4.2	4.5	6.6	11.4
Strength of CNT σ (GPa)	3.28	2.35	3.00	3.95	6.83

Table.4.2 Young's modulus of CNT (spring constant of cantilever $k = 1.8$ (N/m)).

Experimental No.	1	2
Outerwall diameter of CNT R (nm)	51.4	77.5
Innerwall diameter of CNT r (nm)	10	10
Displacement of cantilever x (nm)	2.9	0.69
Applied force F (μN)	2.6	0.39
Strain of CNT ε	0.0034	0.00034
Young's modulus of CNT E_{CNT} (GPa)	434.2	694.7

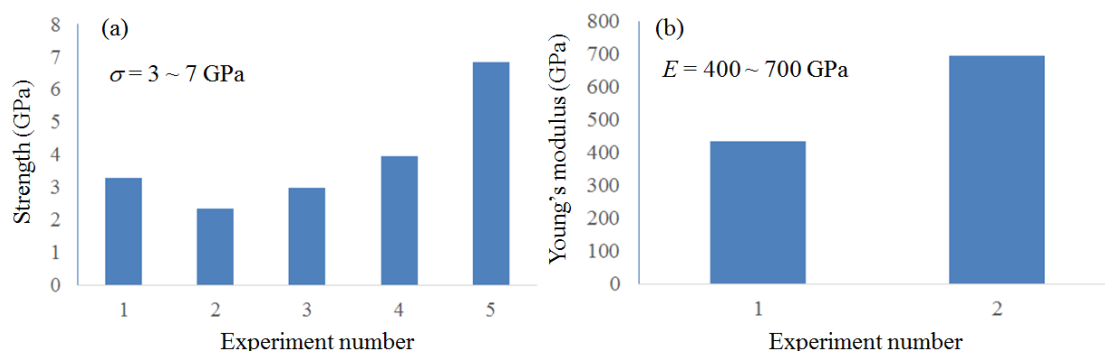


Fig.4.3 Graph for (a) strength of CNT (ave. =4 GPa) and (b) Young's modulus of CNT.



Fig.4.4 Problems for estimating young's modulus of CNT. CNT could not be pulled straightly.

4.2 CNT と樹脂間の界面強度取得試行とその問題点

本節では、CNT と樹脂間の界面強度を実験的・直接的に取得する方法について、また実際に界面強度の取得を試みた結果について記す。

4.2.1 界面強度取得装置(Nano-pullout system)および界面強度の計算方法

CNT と樹脂間の界面強度を測定する手法は過去に多数提案されており、実際に1章の文献[58~70]に記したように、多様な結果が報告されている。本研究では、このうちCNT と樹脂間の界面強度を実験的・直接的に取得する、Nano-pullout system[69,70]を採用し、電解放出型走査電子顕微鏡(Field-Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM (JSM-6300F, JEOL, Japan), 以下 SEM)内で界面強度を測定することとした。Fig.4.5 に Nano-pullout system の設計概念を、Fig.4.6

(a)~(b)に実際の Nano-pullout system を示す。

Fig.4.6 (a)に示した通り，実験装置は piezo 素子およびテクノハンズ株式会社の移動ステージより構成される．移動ステージは外部から入力されたパルス電圧によって移動させることが出来る．このステージを x , y , z の三方向に用意した．これらの電圧駆動は，試料およびカンチレバーの粗動移動を目的としている． x ステージの後ろには， x および z 方向の微動移動のための piezo 素子がある．piezo 素子は，セラミックを積層した積層アクチュエーターを用いた．最大変位は 150 V で 20 μm であり，変位分解能はサブナノメートルである．

CNT が樹脂中から pullout される際の微少な力を検知するために，4.1 節同様に (株) 東陽テクニカ社製 ZEILR シリコンカンチレバーを piezo 素子の先端に取り付けた．ばね定数はおよそ 2.2 ~ 2.6 N/m のものを用いた．

Fig.4.6(b)は Fig.4.6(a)中の赤丸で囲った部分を拡大したものであり，Nano-pullout 試験はこの領域で行う． z 軸のジグ上に，先端から CNT が露出した複合材料を取り付ける (Fig. 4.6(b)中 Specimen)．CNT を対向側の piezo 先端に取り付けたカンチレバーに蒸着させる．本 Nano-pullout system を設置した SEM は，GIS による蒸着が不可能であったため，電子線蒸着法 (Electron Beam Induced Deposition: EBID) を用いて CNT をカンチレバーに固定した [83,99,100]．この手法による接着力は電子線の加速電圧やエミッションと試料間の電流に依存するが，十分に接着を行えば少なくとも $\sim \mu\text{N}$ 程度の圧縮や引張などでは外れないことが AFM 測定によって確かめられている [99,100]．

Fig.4.7 に Nano-pullout system によって CNT を樹脂から引き抜く手順を示す．カンチレバーと 1 本の CNT を接触させ固定後，カンチレバーを移動させることによって CNT の引き抜きが可能である．引き抜き前と引き抜き後の SEM 画像を比較することによって，CNT と樹脂間の界面強度測定が可能である．本手法は過去に複数の樹脂を用いた界面強度測定が行われており，熱可塑性樹脂ポリエーテルエーテルケトン (Poly Ether Ether Ketone: PEEK) や熱硬化性ビスフェノール F 型エポキシ樹脂を用いた界面強度取得の例が報告されている [69-71,101-103]．

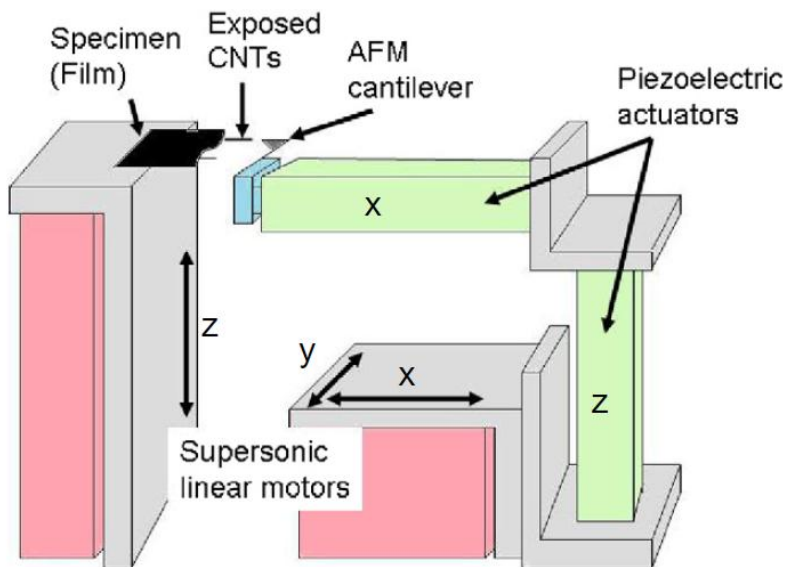


Fig.4.5 Schematic modeling of Nano-pullout system.

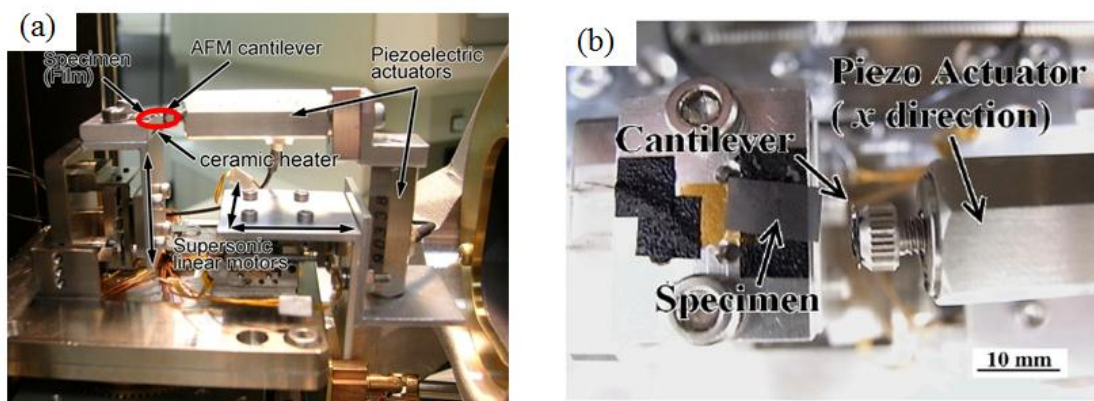


Fig.4.6 (a) Actual Nano-pullout system and (b) Macrograph of red circle in Fig.4.6(a)[70,71].

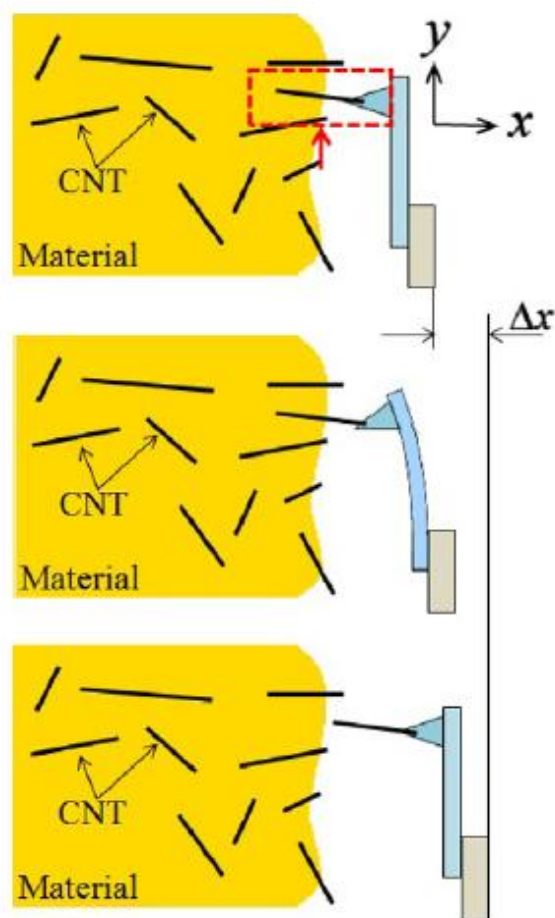


Fig.4.7 Schematic procedure of pulling out CNT from composites [70].

界面強度の計算方法について説明する. Fig.4.8(a)~(c)はカンチレバーを用いてカーボンナノチューブ (CNT) を樹脂から引き抜く過程の連続した SEM 像である. Fig.4.8 (a)の右側はカンチレバーであり, 左側は破断した複合材料の破断面である. その間に架橋しているのは CNT である. ピエゾ素子の電圧制御によりカンチレバーを右の方向 (Fig. 4.8(a)の矢印 F) へ移動させると, 荷重が架橋している CNT に伝達され, さらにカンチレバーを移動させると, CNT に伝わる荷重が大きくなり, CNT が樹脂から pullout された (Fig. 4.8(b)). これは, CNT と樹脂の界面接着力がなくなったことを示す. この画像を重ね合わせることで (Fig.4.8(c)), 引き抜きに要した力, CNT の埋め込み長などを測定した. また, 架橋している CNT の直径も画像解析から得られる. CNT 直径を R , 埋め込み長さを L として, 樹脂中にお目困れた CNT の側面積 S' は

$$S' = \pi RL \quad (4.9)$$

から求まる. カンチレバーのたわみ量から CNT を pullout する F の算出は式(4.2)と同一であるから, この F を埋め込み面積 S' で割ると,

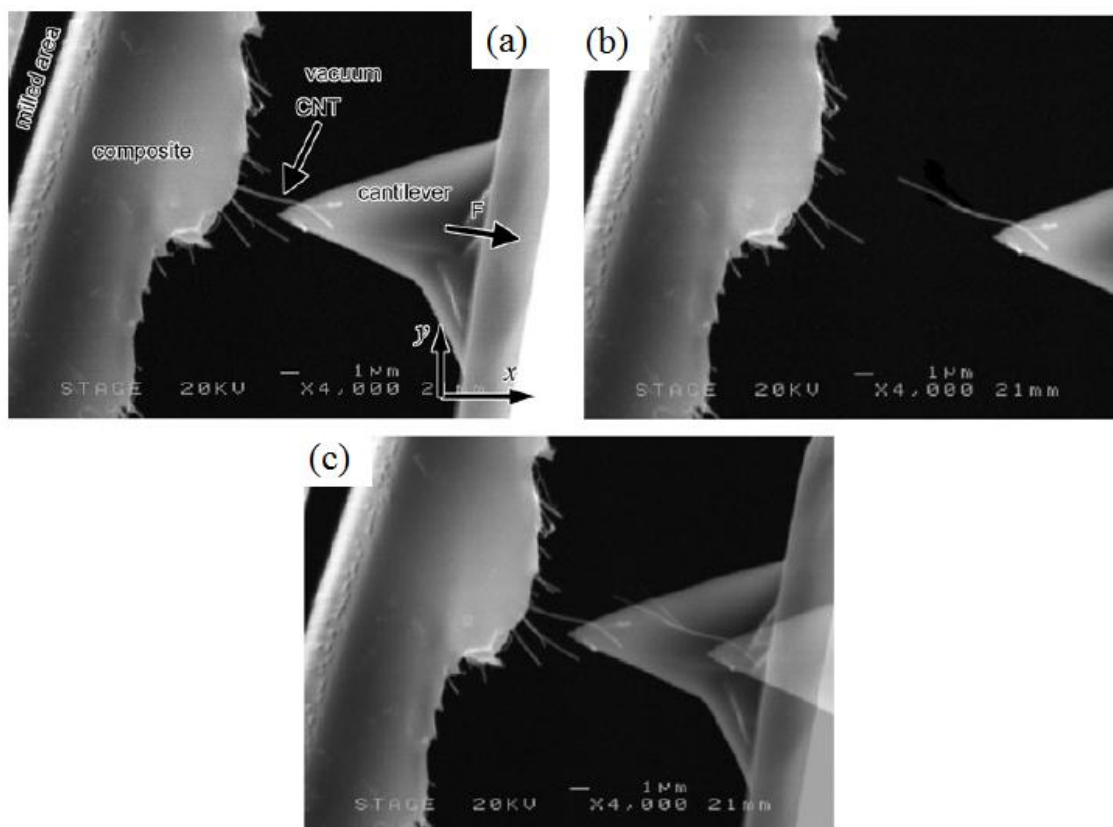


Fig.4.8 Actual procedure of Nano-pullout testing. (a) before pull out, (b) after pull out, and (c) comparison of (a) and (b).

$$\tau = F / S' \quad (4.10)$$

となり，界面強度 τ が得られる[70,71].

4.2.2 CNT/epoxy 複合材料における Nano-pullout 試験とその問題点

本節では，実際に本研究で用いた複合材料の界面強度測定試行結果およびその問題点について述べる．まず Nano-pullout 用複合材料の製作方法について説明し，続いて実際の界面強度取得試行結果および問題点について述べる．

4.2.2.1 Nano-pullout 試験用複合材料の製作

まず，Nano-pullout 用の試験片を製作する方法について説明する．配向 CNT/epoxy 複合材料の破断面表面には多数の CNT が露出していることは Fig.3.9(b)に Comp #2 を代表として示した．この破断面表面から露出した CNT の本数は，Fig.4.8(a)で観察される露出した CNT の本数に比べても非常に多く，カンチレバーを用いて 1 本の CNT のみを接触させるのは非常に困難であった．こ

これは従来の分散型 CNT 強化複合材料に比べ、高体積含有率化および CNT の配向が揃っているため、特定方向に露出した CNT の本数が増加する。そのためカンチレバーが大きすぎて、CNT に複数本接触してしまうことが原因として考えられる。従って、本複合材料の Nano-pullout を行うためには、1本のCNTを接触させることが可能な複合材料の製作方法を考える必要がある。体積含有率の低い複合材料においても同様の試験を試みたものの、Fig.4.8 同様露出した CNT が非常に多く、Nano-pullout 試験は困難であった。そのため、同一方向から露出した CNT の本数を減らすために、CNT シートを分散させ、bucky paper 状にすることを試みた。Bucky paper は面内の CNT 配向はランダムであるため、露出した CNT の減少が期待できる。以下にその手順について記す。

- 1) 配向 CNT シートを数 mm 角の大きさに切断した後に、界面活性剤 Triton X 100 を微量加えた水の中に入れ、超音波洗浄機(40 kHz)を用いて 60 min 超音波分散する。Triton X 100 はエーテル型非イオン界面活性剤の 1 つで、エステル結合を含まないため、酸・アルカリに対して非常に安定であり、一般には乳化剤、分散剤、可溶化剤、洗浄剤として使用される。本研究で Triton X 100 を用いた理由としては、分散剤としての役割を期待してのものである。Fig.4.9 に Triton X 100 の写真を示す。
 - 2) Triton X 100 が CNT 表面に付着した状態では SEM 内において CNT とカンチレバーが静電的に反発し、電子線蒸着法による蒸着ができなくなる。そのため CNT に付着した Triton X 100 を洗い流すことを目的とし、純水を用いて CNT シートのろ過を行った。その後 CNT シートを分散性向上のためにエタノール中に浸し、再び超音波洗浄機で 60 min 超音波分散を行った。
 - 3) 2)の超音波分散後、再度 1), 2)を行うことで、更なる分散性の向上を試みた。その後 CNT シートをろ過し、2日間自然乾燥させた。
- 1) ~ 3)の工程を行った後の CNT シートを Fig.4.10(a)に示す。CNT シートの形状は失われており、CNT の配向が乱れた bucky paper のような形状になっていることがわかる。この bucky paper 状になった CNT に対して、第2章で示したホットメルト法を適用することで、界面強度測定試行用の配向を乱した複合材料を製作した。製作後の複合材料を Fig.4.10(b)に示す。製作した bucky paper 複合材料の厚さは約 40 μm であった。

本研究で使用した CNT の長さが約 1 mm であるため、装置の可動領域および埋め込み長さが長く内部破断と引き抜き長さの区別がつかないといった問題があり、製作された材料に対してそのまま Nano-pullout 試験を行うことは困難であることが予想される。そのため収束イオンビーム加工装置(Focused Ion Beam: FIB) を用いた材料の切削加工処理を行った。Fig.4.11 に FIB(JEM-9320, JEOL,

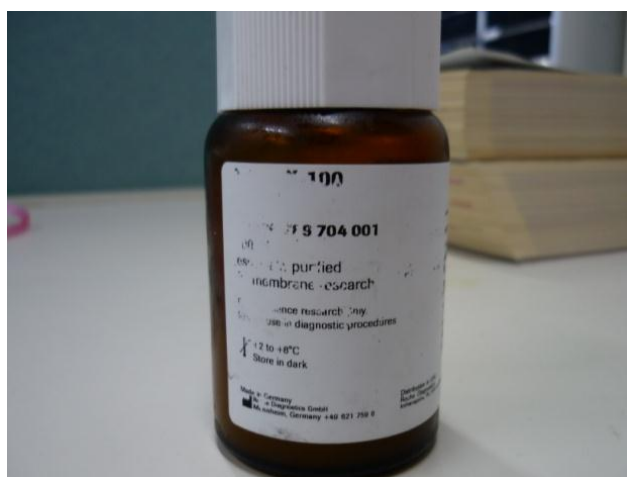


Fig.4.9 Triton X 100 (used for dispersing CNT sheet).

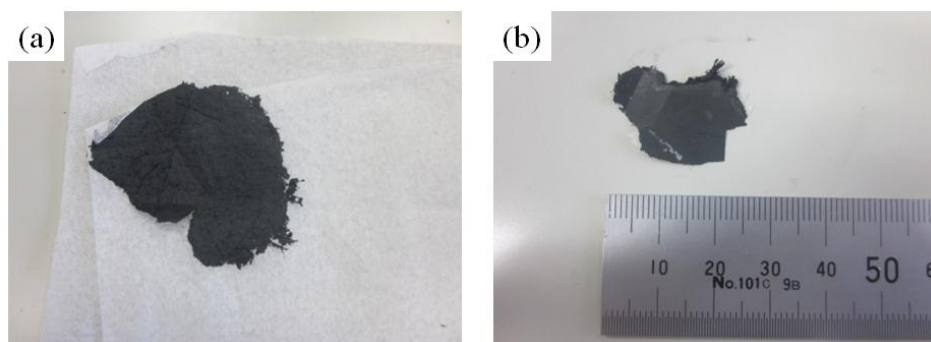


Fig.4.10 (a) CNT bucky paper made from aligned CNT sheet and (b) composites from bucky paper.

Japan)を, Fig.4.12 に加工原理のイメージ図を示す.

ここで, FIB について説明する. FIB は電圧によって加速されたイオン束を試料表面に照射し, サンプル試料表面の原子や分子を取り除く (milling する) 装置である. その milling 過程において, 試料から出る二次イオンを検出することで, 二次イオン像を得ることが出来る. よって, その原理は SEM に非常に近いが, SEM に比べて高いコントラスト像が得られる以外に, 観察と同時に試料の微細加工も可能な点がメリットとして挙げられる. また, イオン源を金属やカーボンに変えることで, 試料片に金属イオンを蒸着し, 微細補修を行うことも可能である. 本研究では, FIB を用いて試料片を milling することで, 埋め込み長を制限するとともにより正確にした Nano-pullout 試験を行うことにした.

Fig. 4.13(a) はその概念図である. 本研究では, できる限り繊維の内部破断を避け埋め込み長を正確にしたいこと, および FIB の Ga イオン照射による切削の精度を考慮して, 試験片端部から 5 μm 程度の場所に切削加工の穴



Fig.4.11 Focused Ion Beam.

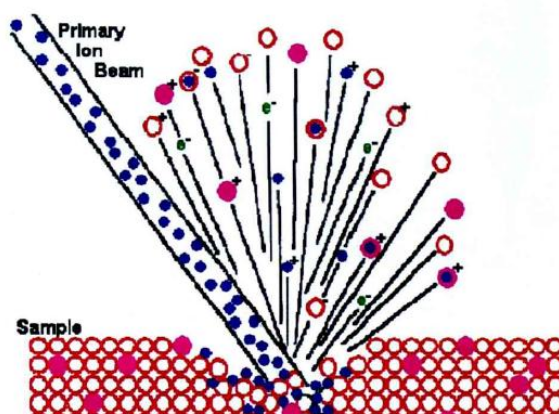


Fig.4.12 The principle illustration of Focused Ion Beam.

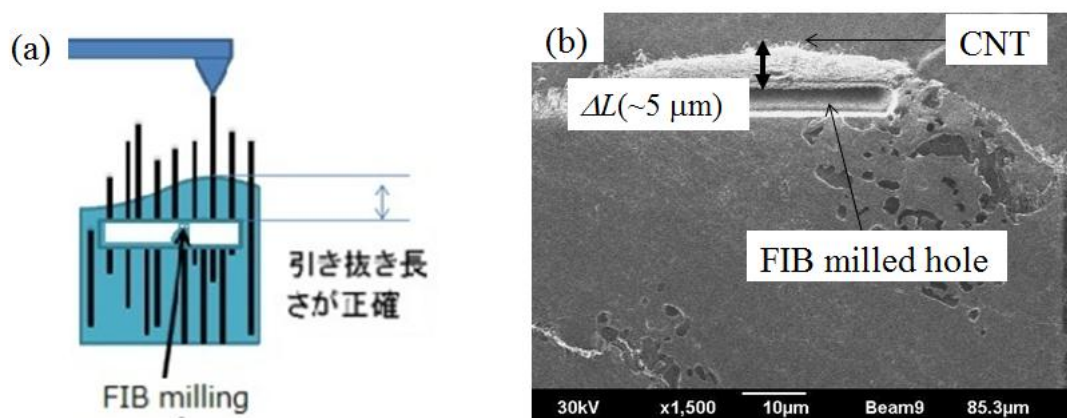


Fig.4.13 (a) Image of FIB milling method and (b) Actual milled hole through the thickness to the CNT bucky paper composites by FIB.

を開けることにした。筆者らは、過去にこの方法によって CNT の埋め込み長を正確化し、CNT/PEEK 複合材料の界面強度特性を取得している[70,71]。実際に切削された複合材料の、FIB 写真の一例を Fig.4.13(b)に示す。切削された複合材料からわずかながら CNT が露出している。本研究では、これらの CNT を pullout することを試みた。

4.2.2.2 界面強度取得における問題点

Fig.4.14(a),(b)に本複合材料における Nano-pullout 試験結果の一例を記す。本研究では、数度にわたり界面強度の取得を試みたものの、埋め込み長の計測が可能、かつ CNT の pullout に至った実験を行うことができなかった。また、Fig.4.14(b)に示すように、1本の CNT を拡大した場合第3章の Fig.3.9(a)で観察されたような Sword-in-sheath 破壊が起こっていることが確認された。これは、CNT が樹脂中から pullout される前に内部で破断してしまったことを意味していると考えられる。

この領域について、CNT の強度という観点から考察を行う。本研究で用いた CNT は第4.1節で計測したとおり、他の CVD 法を用いて製作された CNT 同様、強度が一般に報告される値よりも低いことがわかっている。また、Fig.4.14(a)および(b)の画像解析から CNT に負荷された応力を仮定することが可能である。Table.4.3 に画像解析から取得した、pullout に要した力および CNT の負荷応力の計算結果を示す(界面強度 τ に関しては、埋め込み長さを複合材料端部から FIB で切削した箇所までと仮定し、下限値を計算したものである)。計算の結果得られた界面強度は 13.1 MPa 以上であることがわかったものの、CNT に負荷された強度は 4.0 GPa と、4.1 節において得られた CNT の強度とほぼ等しい値であった。すなわち、本埋め込み長さでは CNT が内部破断してしまい、Nano-pullout 試験を行うことは不可能であることがわかった。

これを避けるためには、埋め込み長を短くして内部破断を避ける必要がある。そのための制御距離について考察を行う。CNT が破断しない強度を、4.1 節で得られた強度の最低の値(2.35 GPa)と仮定する。すると、埋め込み長さ l_c と強度が比例するから、CNT の内部破断を起こさない埋め込み長さとして、約 2.9 μm 以下に切削加工する必要があることがわかった。この場合、CNT のアスペクト比は約 58 となる。この場合の繊維端の荷重伝達が十分でない shear-lag model[103]の影響を考慮した短繊維の強度予測式(ただしこの式は界面の完全接着を仮定している)ので厳密な正確さには欠ける)：

$$\sigma_c = \sigma_f \left(1 - \frac{l_c}{2l} \right) \bar{v}_f + \sigma_m (1 - \bar{v}_f) \quad (4.11)$$

Table.4.3 Aligned CNT sheet nano-pullout result.

(Spring constant of cantilever $k = 2.2 \text{ N/m}$).

Outer diameter R (nm)	Inner diameter r (nm)	Displacement of cantilever x (μm)	Applied force F (μN)	Strength σ (MPa)	IFSS τ (MPa)
80.7	18.8	8.8	19.4	4.00	>13.1

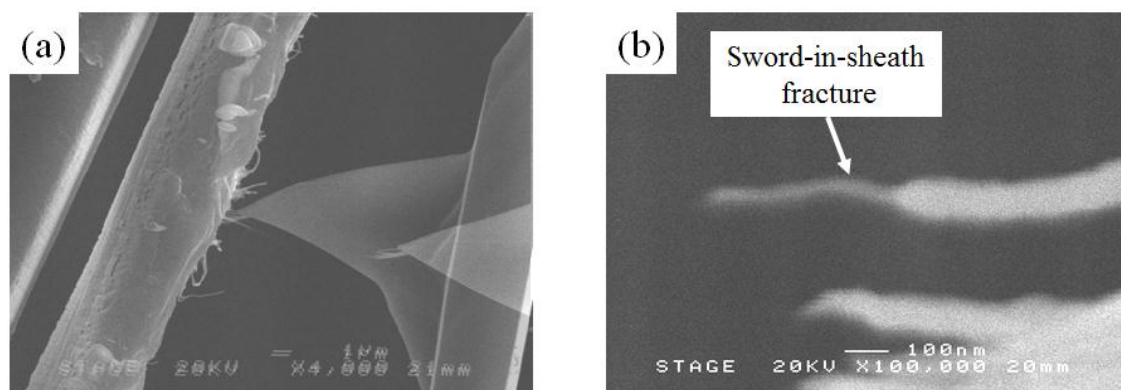


Fig.4.14 Nano-pullout result (which was failed due to the strength of CNT). (a) Sample of Nano-pullout testing and (b) sword-in-sheath fracture of CNT after pullout.

を用いると、荷重伝達効率は 99.5 % 以上となり、界面強度の取得は可能と思われるものの、この値は、本装置を用いて切削を行うには切削精度の関係もあり相当困難な長さである。また、切削精度の関係上埋め込み長さの正確性が失われてくることが想像される。従って、本手法を用いて配向 CNT/エポキシ複合材料の界面接着特性を取得するには、加工装置および材料特性の問題から困難であることが想定される。そのため代替物を用いて、複合材料の界面接着特性について指標となる値を取得することにした。次節において、代替物を用いた界面強度の取得方法を示す。

4.3 代替物を用いた界面強度の取得

本節では、配向 CNT シートでは取得が不可能だった CNT と樹脂間の界面強度取得を、代替物を用いることによって取得した(使用した CNT および樹脂が異なるため、その値を以降の考察で用いることには理論的厳密さに欠けるところは指摘しておく)。まず本研究で使用した CNT および樹脂について、続いて複合材料の製作方法を、最後に界面強度の取得結果について説明する。

4.3.1 代替 CNT および樹脂

本研究では文献[72]を参考に、これと同一物の複合材料を新たに製作し、その界面強度を取得することとした。文献[72]では Nano-pullout system を用いて実際に界面強度を取得しているものの、その値は界面損傷を含んだ値であり、正確な界面強度が報告されていない。そのため引張破断させていない複合材料の界面強度についても取得することで、その妥当性について検証することとした。

CNT については、昭和電工(SD)社が制作した直径が 100 ~ 150 nm (カタログ参照値)、長さ数 μm の多層カーボンナノチューブである。化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD 法) で合成した後超高温での熱処理を行い黒鉛化されたもので、結晶性が高く欠陥が少ないことが特徴である。本研究で用いた CNT の SEM 写真を Fig.4.15 に示す。この CNT (以後, SD-CNT と記す) は CVD 法を用いて製作されているものの、直径が大きいことおよび熱処理を行っていることから強度が高く、そのため内部破断しにくいことが予想される。樹脂としては、主剤にジャパンエポキシレジン社製のビスフェノール F 型エポキシ樹脂エポコート 802 を、硬化剤に複素環式ジアミン変性エポキシ硬化剤エポメート B002 を用いた。混合比率は主剤の重量比 100 に対し、硬化剤 55 の割合である。一般的なビスフェノール F 型エポキシ樹脂の構造を Fig.4.16 に示す。

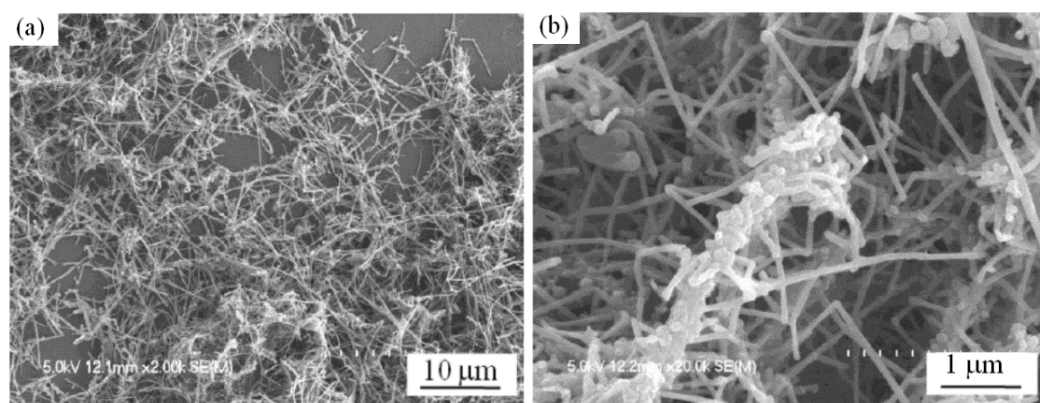


Fig.4.15 (a) Low magnification and (b) High magnification picture of SD-CNT.

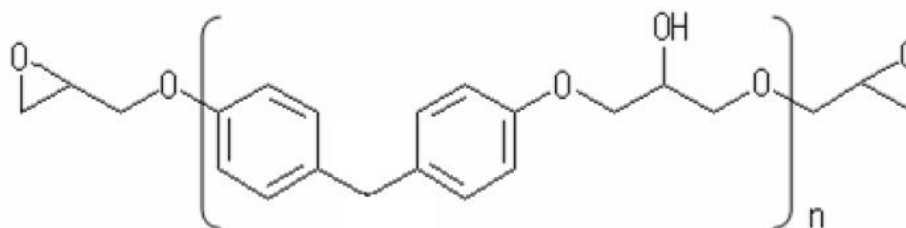


Fig.4.16 Illustration of Bisphenol-F type epoxy.

4.3.2 SD-CNT/epoxy複合材料の製作方法

複合材料の製作方法について説明する。Fig.4.17にそのプロセスを示す。エポキシ樹脂中にCNTを加え、遊星式攪拌機(Mazerustar KK-50S クラボウ社製)を用いて、公転1140 rpm, 自転798 rpmで攪拌し、CNT分散スラリーを得た。次に、CNT分散スラリー中に硬化剤を加え、同様の条件で攪拌した後、公転0 rpm, 自転1440 rpmで脱泡した。試料を硬化させる型は、フィルム上にスペーサーとして純アルミニウムを接着して用いた。型寸法は16×100×1 mmで、純アルミニウム表面にはテフロンコーティングが施されている。試料を型に流し込みフィルムを被せ、重石を乗せオープン中で硬化を行った。硬化は65 °Cで90 min, 100 °Cで60 min行った。Fig.4.18 に純エポキシとCNT分散エポキシナノ複合材料の一例を示す[72]。

本研究では、2種類の複合材料を用意し、それぞれにおいてNano-pullout試験を試みる。1つめはCNTの体積含有率が1 wt%であり、引張破断させた複合材料であり、文献[72]で行った引張試験を再現したものである(以降Sample Aと記す)。このサンプルにおける力学特性値の取得結果は、文献[72]に記載されている(本論文では省略する)。本サンプルにおいては文献[72]においても界面強度の報告例があるものの、界面損傷の存在という問題が指摘されている。

2つめはCNTの体積含有率が3 wt%であり、引張破断をさせていない複合材料である(以降Sample Bと記す)。本サンプルでは、引張などの力が作用していないため界面損傷が(成形不良を除いては)少ないことが期待され、従ってより正確な界面強度の取得が期待される[102]。

このようにして製作した2種類の複合材料の一部をNano-pullout試験機にセットし、4.2節で説明したNano-pullout試験を行うことで、それぞれの界面強度を取得した。(ただし、試験片の厚さが1 mmと非常に扱ったため、FIBを用いた埋め込み長の正確化は切削能力の関係上不可能であったことから、若干の正確さが欠けることを指摘しておく。)

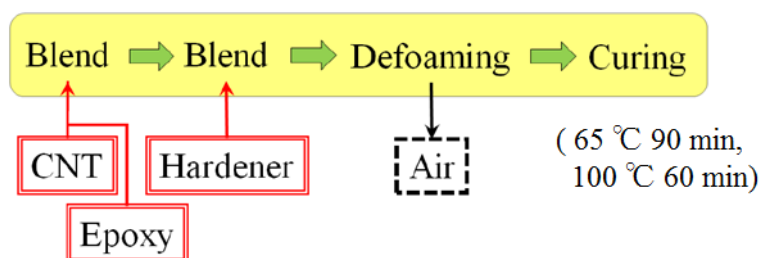


Fig.4.17 Schematic procedure of curing SD-CNT/epoxy composites.

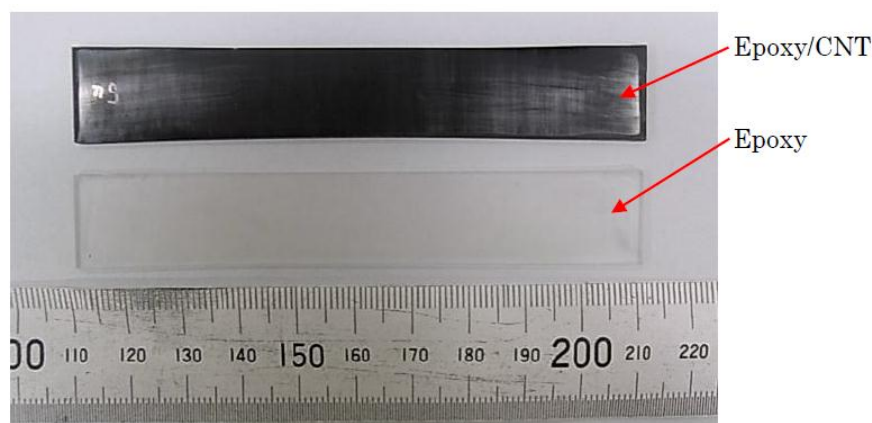


Fig.4.18 Sample photograph of SD-CNT/epoxy composites and epoxy [72].

4.3.3 SD-CNT/epoxy複合材料の界面強度取得結果および考察

本節では、SD-CNT/epoxy複合材料の界面強度取得結果について説明する。2種類の複合材料から得られた結果および文献[58-70]に報告されている界面強度の値を用いて、本実験で得られた界面強度の値の妥当性について考察する。

Sample AおよびSample BにおけるNano-pullout試験の結果をTable.4.4およびTable.4.5に示す[102]。また、得られた界面強度 τ の値をグラフ化したものをFig.4.19(a),(b)に示す。CNTのNano-pullout試験の様子は、文献[72,102]が詳しいが、樹脂が異なるのみで実際のSEM写真はFig.4.8(a)~(c)とほぼ同一であるため、本論文では省略する。

Fig.4.19(a)およびFig.4.19(b)から、界面損傷の有無に対する界面強度の影響を考察する。引張試験を行ったSample Aにおける界面強度の平均値は5.1 MPaであるのに対し、引張試験を行っていないSample Bにおける界面強度の平均値は19.6 MPaであった。したがって、Sample Aにおいては引張破断による界面損傷・界面剥離が存在し、取得した界面強度の値が低下したことが考えられる。逆に、Sample Bにおいては界面損傷が少ないため、より正確な界面強度の値を取得することができたと考えられる。従って、Nano-pullout試験により得られた本複合材料の界面強度は、約20 MPa(界面損傷ありの場合は、約5 MPa)と結論付けることができる。この値はCFRPのような、一般の複合材料における界面強度の値(80~100 MPa)に比べるときわめて低い。このため樹脂からCNTの荷重伝達の効率が非常に悪く、CNTの優れた力学特性が生かされていないことが想起される(これは、過去の文献にて数多く報告されている事実と一致している)。

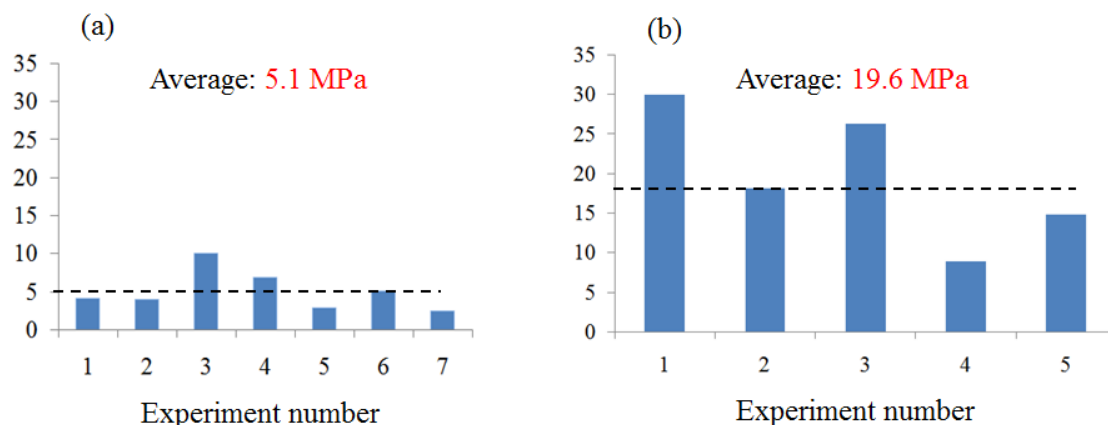


Fig.4.19 Nano-pullout results for SD-CNT/epoxy composites. (a) Sample A and (b) Sample B.

Table.4.4 Nano-pullout results (for sample A)

Experiment No.	1	2	3	4	5	6	7
Pulled out CNT length, L_{emb} (μm)	5.8	10	4.4	5.6	5.1	3.0	9.6
CNT diameter, D_{CNT} (nm)	180	210	160	230	210	150	200
Cantilever displacement at pullout (μm)	5.3	11	8.9	13	4.4	3.4	6.8
Pull-out force, $F_{pullout}$ (μN)	13	27	22	28	9.7	7.4	15
Interfacial shear strength, IFSS (MPa)	4.1	4.0	10	6.9	2.9	5.1	2.5
Tensile stress (GPa)	0.54	0.76	1.2	0.67	0.28	0.40	0.50
Spring constant of cantilever, k (N/m)	2.5	2.5	2.5	2.2	2.2	2.2	2.2

Table.4.5 Nano-pullout results (for sample B)

Experiment No.	1	2	3	4	5
Pulled out CNT length, L_{emb} (μm)	1.5	5.3	2.7	5.7	3.3
CNT diameter, D_{CNT} (nm)	110	130	140	130	100
Cantilever displacement at pull-out (μm)	6.5	16	13	9.4	6.1
Pull-out force, $F_{pullout}$ (μN)	15	37	31	21	16
Interfacial shear strength, IFSS (MPa)	30	18	26	8.9	15
Tensile stress (GPa)	1.6	3.2	2.0	1.6	1.9
Spring constant of cantilever (N/m)	2.3	2.3	2.3	2.2	2.6

このようにして得られた界面強度の妥当性を、過去の文献[58-70]に報告された値と比較することで検証する。Table.1.2にまとめた過去の文献における界面強度の報告値は、低いもので2 MPaから、高いもので500 MPaまでの範囲である。しかし、本研究で用いたSD-CNT/epoxy複合材料および配向CNT/epoxy複合材料においては、界面接着特性向上のための化学的な処理等を施していないため、CFRPにおける界面強度値よりも低いと考えるのが妥当であろう。これらの考察から、本実験において取得したSD-CNT/epoxy複合材料の界面強度値は、配向CNT/epoxyにおける界面強度値として参考の値にしても差し支えないことが予想され、そのため本研究では配向CNT/epoxy複合材料の界面強度値として、20 MPa (19.6 MPa)という値を採用することとした。この値は、第5章で行った実験の考察および第6章で行った数値解析において使用する。また、界面損傷を含んだ値である5.1 MPa (5 MPa)については、第5章の考察において使用する。

4.4 まとめ

本章では、配向CNTの強度・弾性率および配向CNT/epoxy複合材料の界面接着特性といったマイクロ領域の特性を実験的に取得する方法を考案し、実際に取得した。

CNTの強度・弾性率については、弾性率は正確性を欠いているもののオーダーとしては妥当な値が得られ、また強度はCVD法で生成されたCNTとして妥当な値を取得することができた。また、配向CNT/epoxy複合材料の界面特性は取得を試みたものの強度の問題があり取得できなかったことから、代替物を用いて界面強度を取得した結果、約20 MPaという概ね妥当な値が得られた。これらの値は、第5章以降の実験・解析において非常に重要であり、次章以降の実験結果・解析結果に関する考察はこれらの値を用いて行う。

第5章 複合材料の損傷進展に関する実験的観察および 評価

本論文における今までの議論は、弾性率や強度などの引張試験結果に関する考察が主であった。本章では、力学特性強化機構に関するより詳細な議論を目的として、引張試験過程に注目する。

一般の複合材料は引張試験過程において界面剥離や強化繊維の内部破断など様々な損傷が進行することが知られている[5]。配向 CNT 強化複合材料においても同様の損傷が進行することが想像され、これらが力学特性に及ぼす影響を実験的に知ることは、本複合材料の力学特性強化機構を理解するために必要であると考えられる。しかし、既存の CNT 含有複合材料においてこの領域の観察を試みた文献はごくわずかであり[83]、実際の現象を直接的に観察することは CNT のサイズが非常に小さいこともあり非常に困難である。

そのため本章では、5.1 節において引張過程における損傷の進行を実験的に観察する手法を新たに提案し、その手法を適用した複合材料の内部観察を直接的に行う。5.2 節では、実際の観察結果を示しつつ、本複合材料の損傷進行を実験的に把握する。5.3 節以降では、これらの損傷進行と応力-ひずみ曲線を関係付けることで、本複合材料の力学特性強化機構と損傷進展機構の関係性を明らかにしつつ、損傷の進行観察結果から本手法の妥当性について議論する。

5.1 損傷進展観察手法の提案

損傷進展を観察する手法として、可動型 TEM ホルダを用いた直接引張試験による観察手法が提案されている[83]。そのシステムを Fig.5.1 に示す。TEM ホルダ(EM-Z02154T, JEOL, Japan)の観察部位に薄膜状の CNT 強化複合材料をブリッジさせ、ホルダを piezo 素子により動作させて引張試験を行うことで、引張試験を行いながら CNT の挙動観察が可能となる。しかし、このホルダには応力を測定する機構がないため、応力-ひずみ曲線と関係付けた議論はできない。また、試験片のサイズが極端に小さくなるため、そのマニピュレーションには技術的困難が伴う。

そのため本研究では、これらの問題を解決した新たな手法を提案することとした。具体的には、製作した複合材料の引張試験を行い、その途中で試験を停止し、一定荷重(すなわち、一定応力)を負荷した試験片を用意する。この試験片の厚み方向中央付近を内部観察することによって、損傷の進展と負荷応力の関係を、間接的に明らかにする。この観察手法においては、引張過程における複

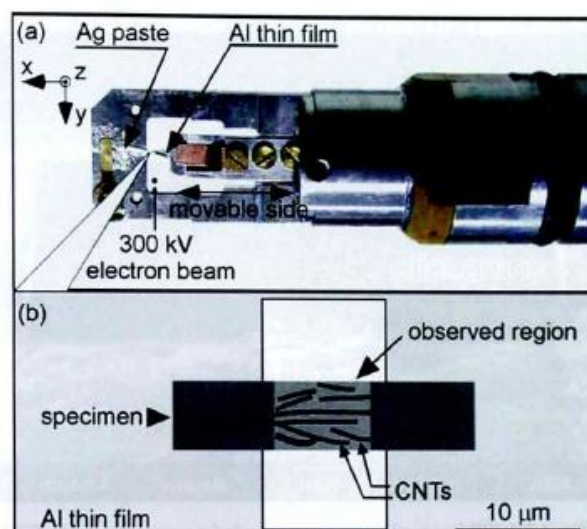


Fig.5.1 *In-situ* TEM tensile testing system [83].

合材料の損傷を直接観察できないものの、試験片の製作は比較的容易であり、また負荷荷重との関係が理解しやすいことが特長であるため、本研究ではこの手法を採用することとした。以下に、損傷観察の試験片を用意する方法について記す。

まず観察用の試験片を用意するために、ホットメルト法によって製作された試験片の引張試験を行う。本実験では、新たに複合材料を製作しその引張過程における損傷を観察した。使用した複合材料のCNT体積含有率は約8%である。引張試験機および引張試験方法は、第3章において説明した試験方法と同一の条件を適用した。製作した試験片に0 N (0 MPa, 引張試験を行わない)・約4 N (45MPa)・約8.5 N (95 MPa)・約10 N (110 MPa, 破断のため)の荷重を負荷した段階で引張試験機を停止させる。その状態から試験片を慎重に取り外し、一定荷重を負荷した試験片を各1本ずつ用意した。

荷重負荷後の試験片の一部分を用いて、第4章において説明した収束イオンビーム加工装置(FIB, JEM-9320, JEOL)を用い、それぞれの試験片に透過型電子顕微鏡(TEM)用のマイクロな観察領域を製作する。この様子を Fig.5.2(a),(b)に示す。まず破断後の試験片は、Fig.5.2(a)に示した通り、破断部分の先端および破断位置から約5~10 mmの位置を、他の試験片は、Fig.5.2(b)に示した通り、試験片の中央部を観察することで、その損傷進行を評価することとした(損傷進展の観察位置は赤丸で示してある)。

本研究で用いた試験片は、厚さが約30 μmであり、このままでは内部の損傷を観察することができない。そのため、内部損傷を観察できるサイズにまで試

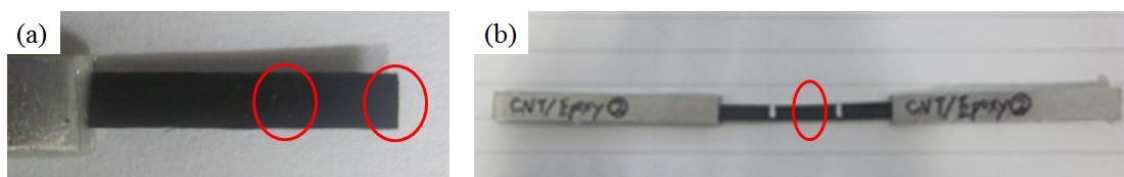


Fig.5.2 Sample for fracture sequence observation. Red circle is actually observed area.
 (a) 110 MPa-applied specimen (after fracture), (b) 0, 45, 95 MPa-applied specimen
 (during tensile process).

試験片を切削・加工し、その進展を評価することとした。切削加工に FIB を用いることで、試験片の厚さを 100 nm 程度にまで加工でき、TEM を用いた観察が可能になる。また、FIB の切削加工方向を正しく選ぶことで、FIB 切削による複合材料の内部損傷の更なる進行を防ぐことができ、従って純粋な損傷進展のデータを取得することが可能である。

Fig.5.2 に示した試験片のうち、破断片先端の観察を目的とした試験片以外については、FIB による切削加工を行った。試験片を損傷が進行しないよう慎重に約 5×1.5 mm 角に切り取り、TEM 用 tip-on ホルダ(EM-02210, JEOL, Japan)の tip 先端に用意した銅グリッドの上にセットする。Fig.5.3 は実際にセットされた試験片である。Tip 部分中央部に、切断した観察用の試験片を挟んである。

用意した tip-on ホルダを FIB に挿入し、切削・加工を行い、試験片上に微細な観察領域を製作する。Fig.5.4(a),(b)に製作した観察片の形状および実際に製作された観察片の FIB 像を示す。ホットメルト法によって製作された厚さ約 $30 \mu\text{m}$ の試験片を、厚さ約 100 nm 以下にまで切削する。切削方向は紙面手前から奥方向であり、試験片の CNT が配向した方向に幅広く切削することによって、本複合材料における CNT の内部損傷を広く観察することが可能になる(TEM による観察方向は画面上方向であり、切削方向と観察方向が異なることに注意を要する)。本研究では、この幅を約 $30 \sim 35 \mu\text{m}$ とした。これは、CNT 本来の長さである 1 mm に比べ非常に短い値であるが、切削性能の限界からやむを得ず採用した値である。また、本手法で材料を切削加工する場合、FIB 電子銃の焦点の関係上奥行きは約 $4 \mu\text{m}$ であった。このようにして、薄膜状の観察試験片を製作することが可能である(破断片先端の観察を目的とした試験片は露出した CNT の観察が目的であるため、FIB 切削加工を行っていない)。Fig.5.4(b)に実際に製作された観察試験片の FIB 像の一例を示す。CNT は Fig.5.4(b)の左から右に配向している。実際に観察する領域は、画面中央部にある細い線のようにになっている領域である。

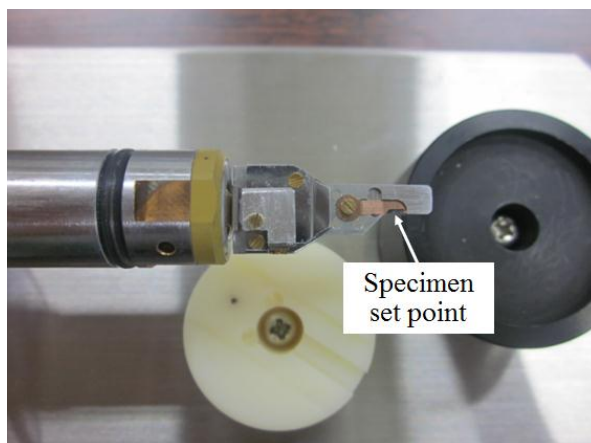


Fig.5.3 Specimen set on the tip-on holder.

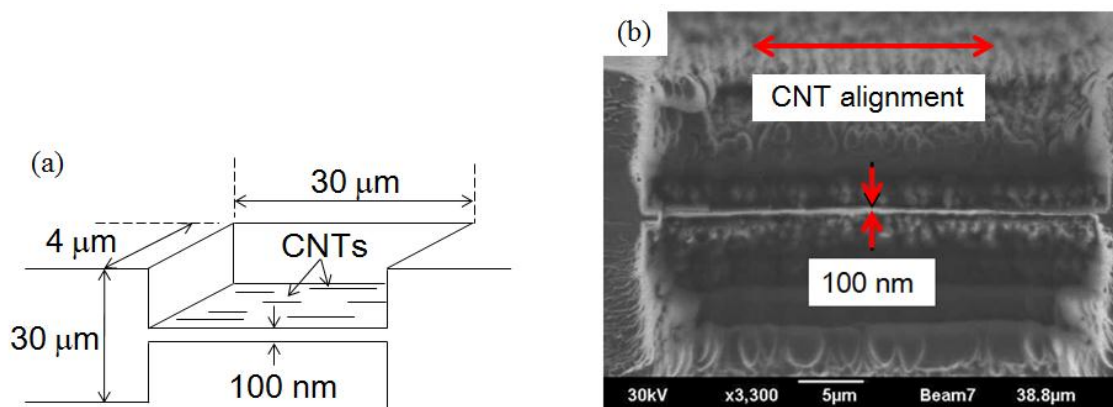


Fig.5.4 (a) Illustration and (b) Actual sample of aligned CNT/epoxy composites milled by FIB.



Fig.5.5 Transmission Electron Microscope used in this research (JEM-2100F, JEOL, Japan).

製作した観察用の試験片を、TEM(JEM-2100F, JEOL, Japan)を用いて直接観察することによって、内部損傷の観察を行った。Fig.5.5 に観察に使用した TEM を示す。観察は加速電圧 200 kV の条件下で行った。

続いて各試験片から損傷進展を実験的に説明する方法について説明する。まず、本観察においては、第3章で観察された CNT の破断、および第4章でその存在が確認された界面損傷(界面剥離)を損傷進展観察の対象とした。

まず複合材料中の損傷進行評価は、倍率 40,000 倍のマクロな TEM 像(約 $2.8 \mu\text{m} \times 3.5 \mu\text{m}$)を、FIB 切削によって製作したサンプルの全領域にわたって取得することで行った。実際に取得した TEM 画像の一例を Fig.5.6 に示す。樹脂中に CNT が分散・配向しており、またその画像をよく見ると、Fig.5.6 中に示したとおり、CNT が内部で破断したと思われる箇所や、CNT と樹脂間の界面剥離と思われる箇所が散見される。この内部破断・剥離箇所を、各応力を負荷した材料において数え、単位面積(μm^2)当たりの割合として応力別にプロットすることによって、その進行を実験的に評価した。各応力において実験的に取得したマクロ写真の枚数は 12 ~ 17 枚程度である。

また、ミクロな損傷観察は、マクロ写真から観察された箇所を拡大し、その具体的な損傷を観察することによって評価した。そのため観察倍率は損傷の種類や大きさによって異なる。この手法ではマクロな観察時には発見できない微細な損傷が存在する可能性は十分にありうることは指摘しておく。

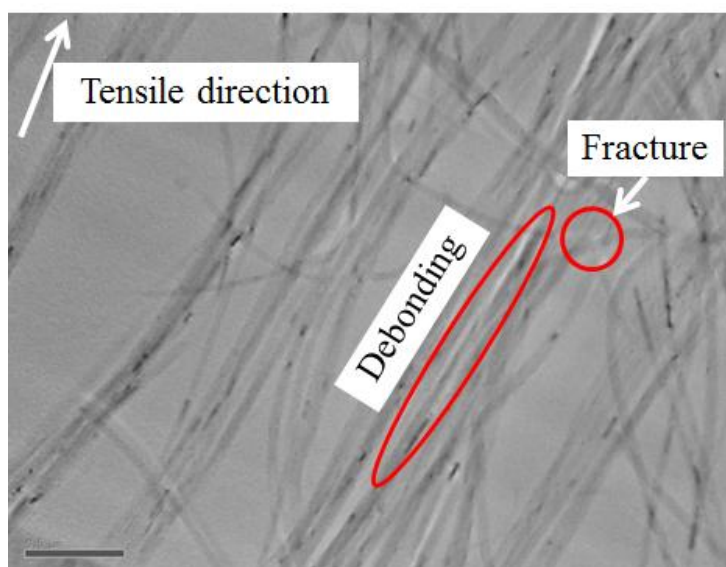


Fig.5.6 TEM picture for macroscopic fracture analysis ($\times 40,000$).

5.2 損傷進展の観察結果

本節では、5.1節において提案した手法を用いて複合材料の内部観察を行った結果について記す。はじめに本実験で用いた材料の応力—ひずみ曲線を、続いて損傷の種類について示し、その進行から本複合材料の損傷プロセスを考察した。

5.2.1 複合材料の引張試験結果

Fig.5.7 は本実験で用いたものと同等の体積含有率(8.1 vol.%)を有する複合材料の応力—ひずみ曲線の一例である。その特徴については第3章で述べたとおりである。本複合材料の弾性率は20.3 GPa, 強度は約110 MPaであり, 樹脂単独の場合に比べて約8.0倍, 1.8倍であった。当然ではあるが, 本複合材料の弾性率は第3章のComp #1(5.4 vol.%)よりも高く, Comp #2(10.5 vol.%)よりも低い値であった。

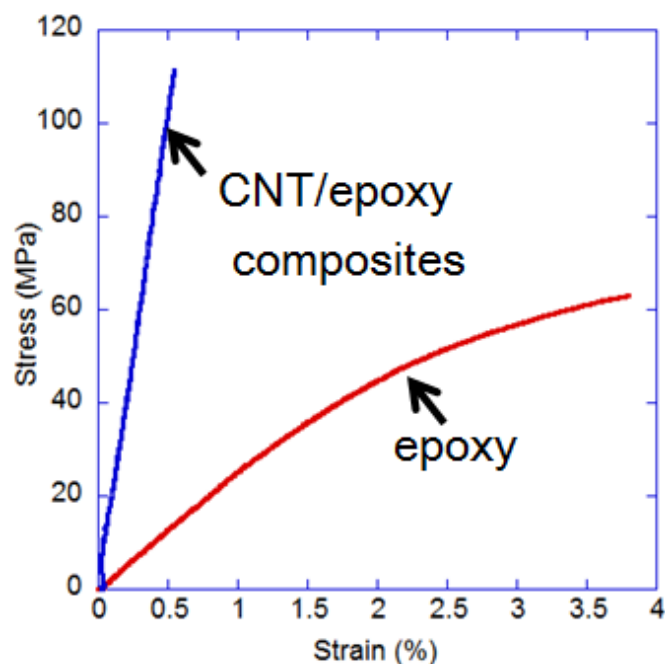


Fig.5.7 Typical stress-strain curve of CNT composites (for fracture process observation) compared with epoxy polymer.

5.2.2 損傷観察結果

本節では、損傷の具体的な観察結果およびその進行について定性的・定量的な考察を試みる。まず損傷の種類について詳細な説明を行い、続いてその進行を定量化した結果について示す。これらの結果から、本複合材料の損傷進行を説明するとともに、先の応力—ひずみ曲線と照らし合わせることによって、これらの損傷が力学特性に及ぼす影響について考察する。

5.2.2.1 損傷の種類

Fig.5.8(a)~(f)および Fig.5.9 に本研究で対象とした複合材料の損傷に関する観察の結果得られた TEM 写真の例を示してある。本節では、この写真を用いて具体的な損傷の種類について解説する。

1) CNT の内部破断に関する観察結果

まず、製作された状態(0 MPa 負荷)の試験片については、第 2 章および Fig.5.8(a)に示したように、樹脂は CNT 中に良好に含浸しており、また CNT 自身も、Fig.5.8(a)から CNT の個々の層が観察でき、従って CNT の構造は乱されていないことがわかる。すなわち、本複合材料を成形した段階では、その内部では成形不良箇所などを除きほとんど損傷が発生していないことが予想される(実際の損傷進行具合については次節で取り扱う。)

この状態から負荷が加わると CNT の内部破断が発生した。この内部破断には、Fig.5.8(b)に示したような、触媒金属と思われる部位およびその周辺を基点とする破断と、Fig.5.8(c)に示したような、CNT が鞘抜け破断(sword-in-sheath fracture)したものの 2 種類が存在した。

2) CNT と樹脂間の界面剥離観察結果

製作された状態の試験片について、CNT と樹脂間の界面接着は良好であることは第 2 章および Fig.5.8(a)からも明らかであろう。

界面剥離についても負荷の増大に伴って発生した。これには Fig.5.8(d)で示したような、CNT の構造が乱れたと思われる箇所からの界面剥離、Fig.5.8(e)で示した、CNT が途中で折れ曲がった構造をとる箇所からの界面剥離、および Fig.5.8(f)で示した、CNT が引張方向に配向した箇所における界面剥離の 3 種類が存在した。

3) 複合材料の破断先端部の観察結果

破断片先端は、Fig.5.9 に示したような、CNT の sword-in-sheath 破断の鞘の”内側”と”外側”に当たる破断がほとんどであった。

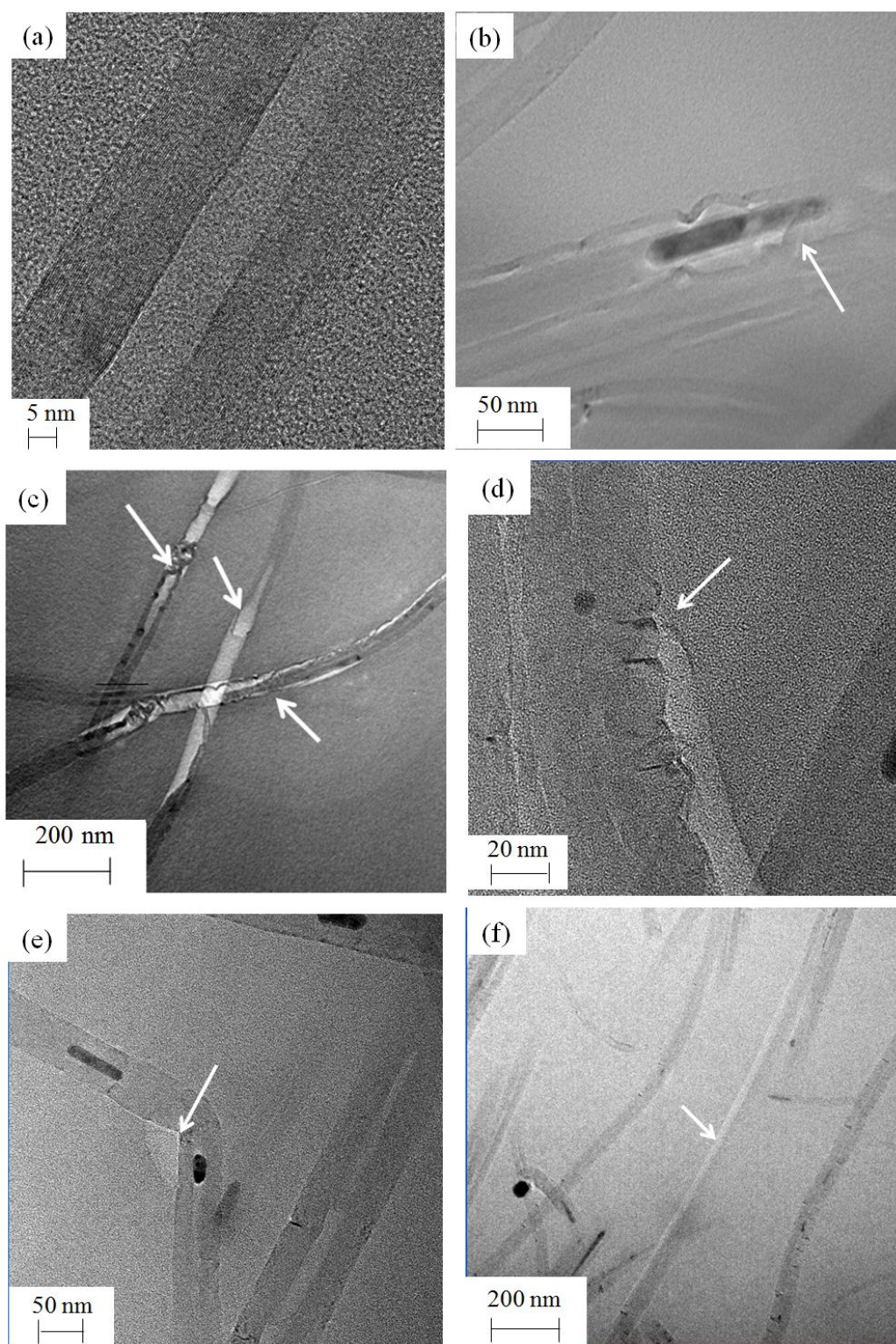


Fig.5.8 Microscopic observation results. (a) CNT inside the composites (at 0 MPa), (b) internal fracture at the metallic catalyst (at 45 MPa), (c) sword-in-sheath fracture of CNT (at 110 MPa), (d) interfacial debonding at "Bamboo" structure (at 95 MPa), (e) bending structure (at 95 MPa) and (f) tensile direction (at 110 MPa).

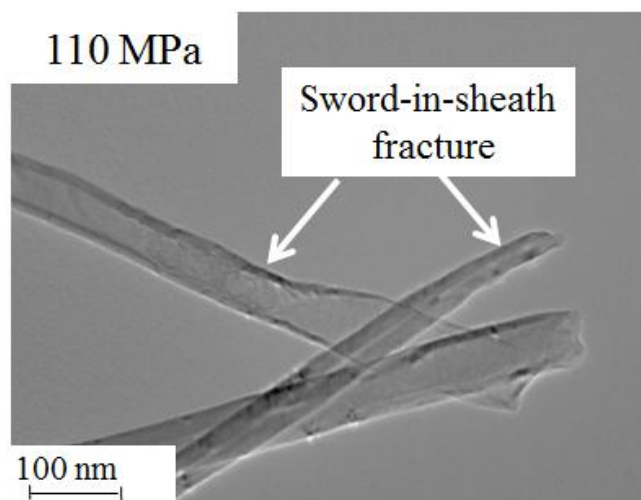


Fig.5.9 Sword-in-sheath fracture of CNT at the fracture surface of composites.

5.2.2.2 損傷の進行解析結果

前節で観察された損傷を，CNTの内部破断と界面剥離の2種類に大別し，それぞれの進行を応力別に整理した．その結果を Fig.5.10 および Table.5.1 に示す．CNTの内部破断・界面剥離は，応力の増加に伴って進行し，特に最終破断時に急激に進行したことがわかった．また，Fig.5.10 から，応力 45 MPa ~ 95 MPa の範囲では CNT の内部破断が進行しない一方で界面剥離が進行しており，それぞれ損傷の進行プロセスが異なることがわかった．

Table.5.1 Results for counting Broken CNT and debonded CNT for applied stress.

Applied force (N)	Stress (MPa)	CNT count	Broken CNT	Debonded CNT	Observed area (μm^2)	broken CNT per area ($/\mu\text{m}^2$)	Debonded CNT per area ($/\mu\text{m}^2$)
0	0	912	1	1	149.3	0.0067	0.0067
4	45	654	6	2	111.7	0.0536	0.0179
8.5	95	846	6	17	130.7	0.0459	0.1301
10	110	1116	25	67	177.3	0.1410	0.3779

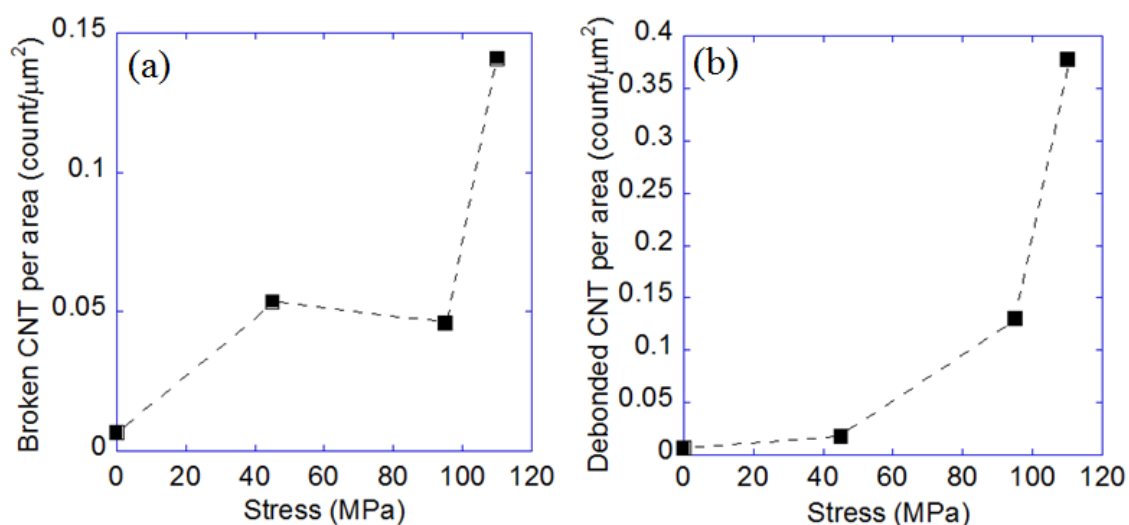


Fig.5.10 Broken CNT and debonded CNT per area processed for tensile stress.

5.3 損傷の進行に関する考察

本節では、5.2節において得られた損傷進行の観察結果から、本複合材料の損傷プロセスに関する考察を行う。まず観察された損傷の原因について指摘し、続いて損傷プロセスをモデル化する。この損傷進行と応力—ひずみ曲線との関係を考察する。

5.3.1 損傷の種類に関する考察

本節では、5.2.1節で観察された、CNTの内部破断と界面剥離の発生要因について考察する。

5.3.1.1 CNTの内部破断に関する考察

CNTの内部破断に関しては、5.2.1節で説明したとおり、Fig.5.8(b)のような金属触媒箇所における破断とFig.5.8(c)またはFig.5.9のようなsword-in-sheath破断の2種類が存在した。この原因について考察を行う。

まず、金属触媒箇所における破断について考察を行う。本研究で用いたCNTはCVD法を用いて製作されている。本手法を用いた場合、基板上に存在する触媒金属を起点としてCNTが基板上に垂直に成長することでCNTが生成されていると考えられている[75]。この成長の際に触媒金属が吸い上げられることによって、CNTの内層の内側に触媒金属が入り込んでしまうことがあり、実際にFig.2.5(b)に示したような箇所が観察されている。このような箇所では、金属触媒の存在によってCNTの層の成長が阻害されてしまうため、他の箇所に比べてCNTの強度が低下すると考えられる。この箇所に関する具体的な強度の低下を検証した論文は、少なくとも筆者の調べた限りでは存在しないが、熱伝導特性の低下といった現象は文献[104]などで報告されている。このような箇所は応力負荷によって容易に内部破断してしまうため、初期損傷はこの箇所を中心として起こったものと考えられる。

続いて、CNTのsword-in-sheath破断について考察を行う。触媒金属によって成長を阻害されなかった箇所は良好に生成されており、また本CNTは他のMWNTに比べ純度が高いことは第2章で述べた。このような箇所は、CNTが強度に達したため破断したのものと考えてよいであろう。しかし、それだけではCNTがsword-in-sheath破断したことの合理的な説明はできない。この現象を理解するためには、CNTの構造を理解する必要がある。本CNTはMWNTであるために個々の層が筒状の構造を持っている。このCNTに荷重が伝達される時には、次のような荷重伝達メカニズムが発生しているものと考えられる。このモデルの概念をFig.5.11に示す。

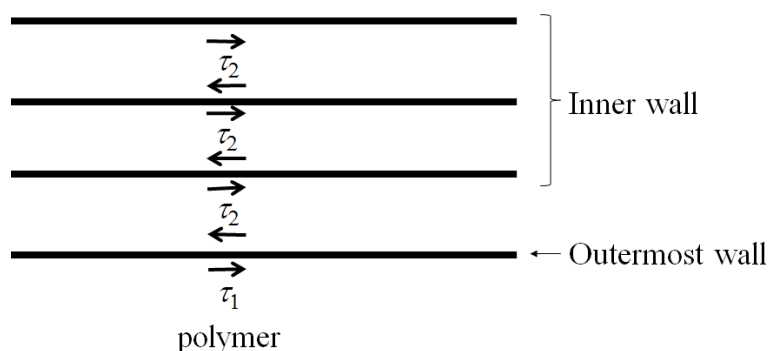


Fig.5.11 Schematic modeling of interfacial load transfer between MWNT walls.

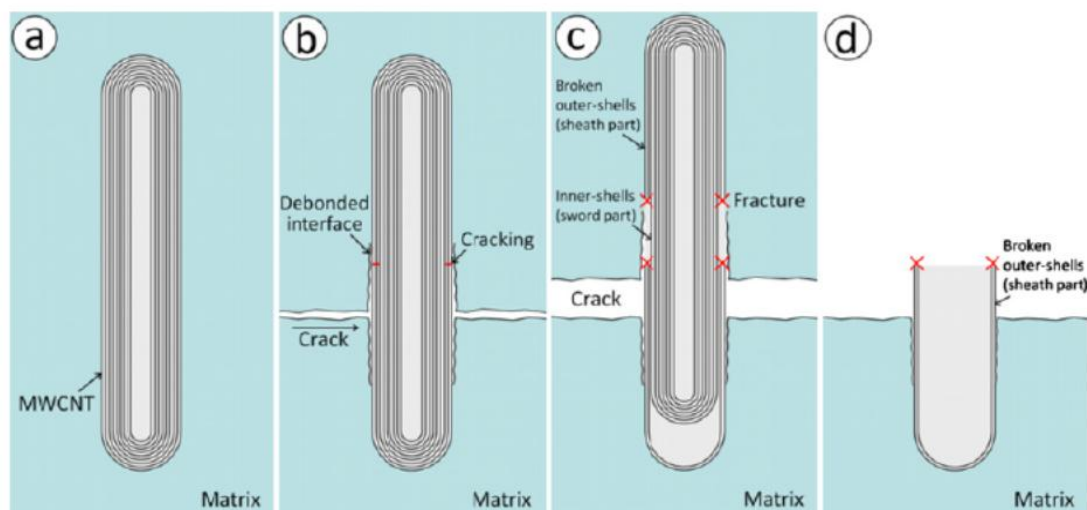


Fig.5.12 Schematic modeling of sword-in-sheath fracture in MWNT. (a) Initial state of a MWNT (b) Tensile stress was applied and outer wall fracture of CNT was formed. (c) displacement increased and fracture proceeded and (d) Inner wall was pulled away and outer wall fragment was placed at fracture surface [109].

- 1) 複合材料に応力が負荷されたとき，樹脂と CNT(MWNT)はその最外層を通じて，せん断力(τ_1)によって荷重を伝達する。
- 2) CNTはMWNTの構造をとっているので，CNTの最外層が荷重を受け持ちひずむことによってその1つ内側の層との間でせん断力(τ_2)が発生する．このせん断力はCNTの層間が分子間力によって支配されていることが原因となって発生する[105]．この相互作用によってCNTの内層も荷重を負担する．この影響によって内層がひずみ，さらに内層へと荷重が伝達されることによって個々の層が荷重を負担する．

このメカニズムに，小笠原らによって提案された界面剥離・すべりモデルを適

用する[73]. CNTの層間における界面接着特性は良好ではないことが既往研究において指摘されている[105-108]. 特に文献[105,106]では, 層間せん断力は非常に弱く, 1 MPa以下であることが報告されている. 従って, 外層から内層への荷重伝達時に層間剥離・すべりが発生しその伝達が十分に行えていないことが予想されるため, CNTの優れた力学特性を生かせていないと考えられる. また, Fig.5.12に示したように, 外層がある箇所では破断した場合にエネルギーが解放され, また層間すべりの発生によってCNTの内層がすべり, 外層の破断位置とは異なる箇所で内層が破断してしまう. このようにして, CNTの *sword-in-sheath* 破断が発生したものと考えられる. この事実は, 文献[109]においても指摘されている(ただし文献[109]では, マトリックスクラックとCNTの外層における破断の前後関係は明らかになっていないため, 本研究で実験的に得られた事実から推測すると, Fig.5.12(b)のマトリックスクラックはCNTの破断箇所から進行した(すなわち, マトリックスクラック(*crack*)の進行方向矢印の向きは逆である)と考えるのが妥当であると考えられる).

このような内部破断は, 生成されたCNTの理想強度に至ってから破断するため, 先の触媒金属を含んだ箇所からの破断よりも後に発生すると考えられる. また, Fig.5.9に示したように, 最終破断した複合材料の破断面観察において *sword-in-sheath* 破断したCNTが支配的だったことから, この破断によって本複合材料が最終破断したことは妥当な考察であると思われる.

5.3.1.2 CNTの界面剥離に関する考察

CNTの界面剥離には, Fig.5.8(d) ~ (f)に示したような, 構造の乱れた箇所からの界面剥離や, 引張方向における界面剥離が観察されている. 特に Fig.5.8(d),(e)のような剥離は, 最終破断前から散見された.

Fig.5.8(d)のような箇所をよく観察すると, 付近に触媒金属が残っており, またこの領域をさらに拡大すると, Fig.5.13(a)のように, その付近のCNTの層構造が折れ曲がっていることが観察された. 一般にこの構造は, CNTが竹のような構造を持っていることから“*Bamboo structure*”と言われている. *Bamboo structure*は金属触媒の存在によってCNTの層の成長が阻害されたために発生したものと考えられ, またこの様な構造を持っている箇所において, 樹脂とCNTの界面接着性が低下し, 引張過程においてその界面が剥離しやすいため, このような界面剥離が観察されたものと考えられる.

また, Fig.5.8(e)の該当箇所を拡大した場合も, Fig.5.13(b)に示したように, CNTの *Bamboo structure*が観察された. この場合は, CNTの生成過程において発生した *Bamboo structure*が原因でCNTが折れ曲がってしまい(“*Bending structure*”), この状態のままシート状に引き出されたものと考えられる. このような箇所は引

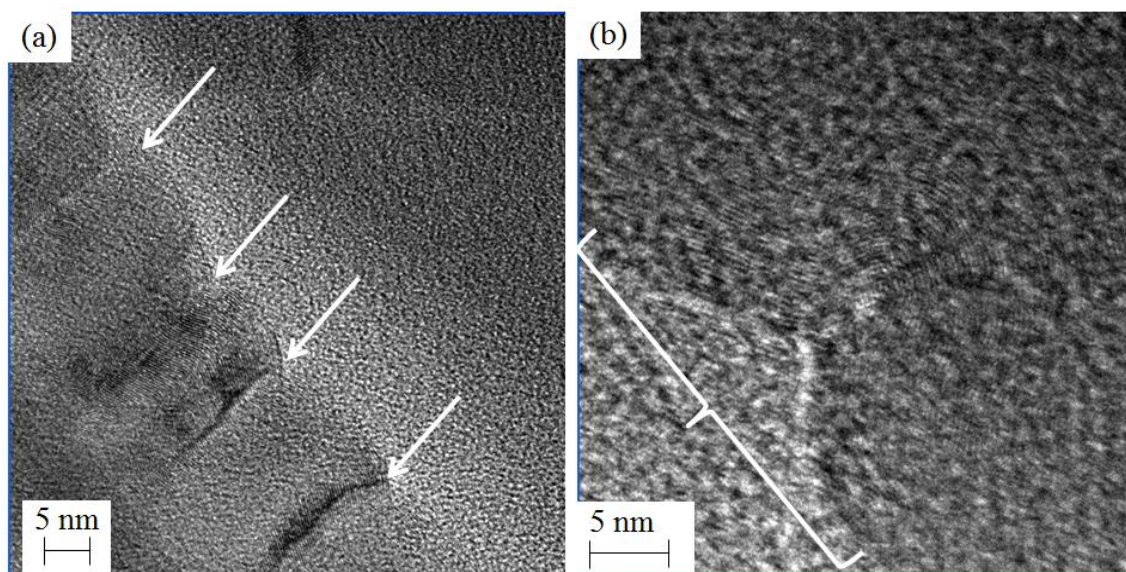


Fig.5.13 Microscopic structure observation of (a) Fig.5.8 (d), (b) Fig.5.8 (e). “Bamboo structure” or “Bending structure” of CNT walls were observed.

張方向にCNTが配向しなくなるため、界面せん断以外の接着性も考慮しなければならなくなってくるものの、CNTの sp^2 軌道による構造安定性を考慮すると、この領域では比較適容易に界面剥離が発生しやすいものと考えることができる。従ってこのような界面剥離も発生する。

最後に Fig.5.8(f)のような引張方向の剥離は、特に複合材料の最終破断後に多く観察された。これは、CNTのsword-in-sheath破断によって開放されたエネルギーがCNTと樹脂の界面方向にも伝播し、界面剥離が発生してしまったものと考えられる。従って、CNTが良好に生成され、また樹脂の含浸が良好である箇所においても、最終破断時にはその界面が剥離してしまうことを実験的に示したものと考えることができる(ただしこの箇所付近におけるCNTの1層単位での破断は、サイズが非常に小さく観察できなかった)。

5.3.2 損傷の進行に関する考察

本節では、前節の考察および5.2.2節で説明した損傷進行に関する観察結果から、本複合材料の損傷進行を説明する。また、応力-ひずみ曲線と個々の損傷の関係についても述べる。

まず、無負荷状態(0 MPa)における複合材料は、CNTはほとんど良好に生成されており、また樹脂の含浸も良好であることから、複合材料中における内部損傷は、成形不良箇所を除いてほとんど存在しない。この状態から引張応力を負荷することによって、複合材料中には様々な損傷が進行する。その損傷進行を、

Fig.5.8 ~ Fig.5.10 および Fig.5.14(a) ~ (c)に示したモデルを用いながら、本研究で与えた応力の範囲に区切って説明を試みる。

1) 0 ~ 45 MPa の範囲における損傷進行

この範囲においては、Fig.5.10(a), (b)ともにその割合が増加しているものの、特に Fig.5.8(b)で示したような触媒箇所による CNT の内部破断と、その周りの界面剥離が中心に進行していた。これらの結果から、Fig.5.14(a)のような、局所的に強度が低下した箇所における内部破断が起こったものと考えられる。すなわち、この範囲における損傷の進行は、Fig.5.8(b)のような内部破断が支配的である。ただし、触媒箇所による内部破断は、0 ~ 45 MPa の範囲のどこかで起こったものであり、45 MPa で発生したものではないことに注意を要する。そのため、この箇所に関する更なる考察を行うためには、さらに低負荷状態の試験片を用意する必要があることは指摘しておく。

2) 45 ~ 95 MPa の範囲における損傷進行

この範囲においては、Fig.5.10(a)から CNT の内部破断は進行していないものの、Fig.5.10(b)から界面剥離が進行していることがわかった。すなわち、この応力範囲においては、CNT の界面剥離を中心に損傷が進行していることがわかる。特に界面剥離は、Fig.5.8(d),(e)に示したような触媒箇所付近の構造や配向が乱れた箇所による界面剥離が中心であった。これらの結果から、Fig.5.14(b)のような、引張方向から配向が乱れた箇所などにおける界面剥離が中心に進行したと考えられる。すなわち、この範囲における損傷の進行は、Fig.5.8(d),(e)のような界面剥離が支配的である。

3) 0 ~ 45 MPa の範囲における損傷進行

この範囲においては、Fig.5.10(a), Fig.5.10(b)から内部破断・界面剥離ともに急激に進行していることがわかった。内部破断としては、Fig.5.10(c)および Fig.5.10 のような sword-in-sheath 破断が多く観察され、界面剥離としては、Fig.5.9(f)のような引張方向に配向した CNT の界面剥離が急増していた。とくに Fig.5.10 に示した破断が破断面に多く観察され、また界面剥離は sword-in-sheath 破断した CNT を中心に発生していたことから、Fig.5.14(c)に示したように、CNT の sword-in-sheath 破壊が複合材料中の各所で発生し、そのような CNT が多かった箇所から界面剥離などが進行し、結果としてマトリックスクラックが急激に進行し最終破断に至ったものと考えられる。すなわち、この範囲における損傷の進行は、Fig.5.9(c)のような sword-in-sheath 破壊を起点とする最終破断が起こっている。

以上 1) ~3)のような損傷プロセスを経て、本複合材料は最終破断に至ったものと考えられる。第3章においては、破断面に CNT が露出しているといった実験結果を得ることはできたものの、その具体的な進行をモデル化すること

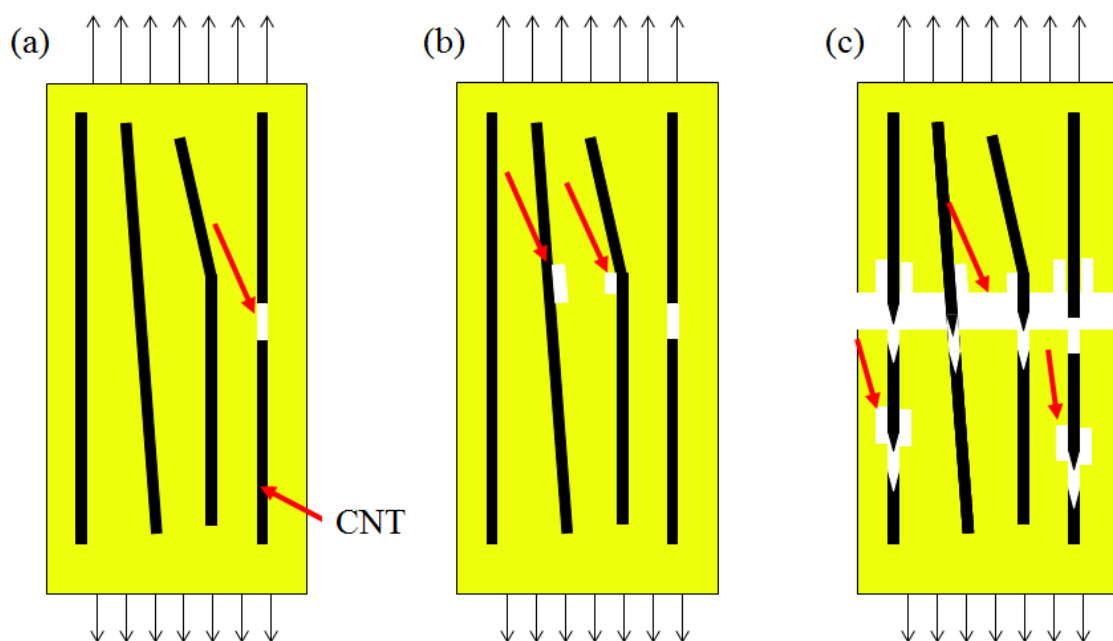


Fig.5.14 Fracture process modeling. (a) Internal fracture of CNT at metallic catalyst inclusion point was occurred (0 ~ 45 MPa), (b) Interfacial debonding processed at “bamboo” structure and “bending” structure (45 ~ 95 MPa), and (c) Sword-in-sheath fracture occurred everywhere and matrix crack coalesced that reached to the final fracture (95 ~ 110 MPa).

は具体的な観察を行っていないため困難であった。その点本章では、この損傷進行を実験的事実から推測しモデル化しているため、損傷プロセスの提唱が可能になっている。これは、本研究で得られた重大な知見の1つであると考えることができる。

最後に、これらの損傷進行と、Fig.5.7 に示した応力-ひずみ曲線との関係について考察する。1),2)で説明した内部破断および界面剥離の進行が起こった領域においては、応力-ひずみ曲線を見てみるとそのセカント弾性係数に大きな低下が見られなかった。従って、これらの損傷が応力-ひずみ曲線に及ぼす影響はほとんど無い、あるいはあったとしてもごくわずかであることが推測される。すなわち、Fig.5.8(b), (d), (e)に示したような破断・界面剥離は、複合材料内部のいわゆる”成形不良”による損傷を意味しており、これらの損傷は引張過程に容易に発生するものの、その割合はTable.5.1 に示した通りわずかであること、また後述の通り損傷長さが最終破断長さより長く、アスペクト比も2000と、3.8.1節で考察したCNTのmultiple fracture時におけるアスペクト比(320)に比べれば大きいことから、この2つの損傷は複合材料の破壊進展過程にほとんど影響を及ぼさないことが推測される。この2つの損傷の発生について、どちらが優先的

に発生するか、という問題については、実験的な証拠に乏しいことから、本研究の段階では考察することができない。この問題点、およびこれらの”成形不良”をどのように解決していくのかは、今後の課題である。

しかし先の2つの損傷とは異なり、3)で説明した sword-in-sheath 破断の発生から、複合材料は最終破壊に至っており、応力-ひずみ曲線もこの段階で最終破断している。従って、CNT の sword-in-sheath 破壊が本複合材料の破断に支配的であることが推測される。

本考察から、複合材料中における微視的な損傷の進行と応力-ひずみ曲線のような巨視的な力学特性強化および最終破断の関係が、実験的に明らかになったものと考えることができる。すなわち、本手法を用いることで、CNT 強化複合材料の損傷進行について、一定の説明が可能になったものと言える。

5.4 損傷観察の妥当性に関する考察

前節まででは、本手法を用いることで複合材料の損傷プロセスを”定性的に”説明することが可能であることを示した。本節では、提案した手法によって得られた結果の妥当性について、より”定量的”なアプローチを用いることで考察する。はじめに実験結果を用いて CNT の平均破断長さに関する計算を行い、続いてその結果を用いた CNT 強度の算出を行う。最後に、その妥当性を今まで得られた知見から検証し、本実験の妥当性について考察する。

5.4.1 CNT の multiple fracture 進行の定量化

第3章および文献[76,96]から、本複合材料においては CNT の multiple fracture が発生している可能性が高いことは指摘されている。また、第3章で Curtin[97]の理論式から求めた CNT の長さも、本研究で用いた CNT 本来の長さに対して非常に短く、このことも CNT の multiple fracture が発生する根拠としても差し支えないであろう。

そこで、本実験で得られた内部観察の結果を用いて、CNT の multiple fracture の進行について評価する。しかし本実験で FIB 切削を施した領域は高々30 ~35 μm であり、CNT 本来の長さに比べ非常に短い。そのため本考察では、Fig.5.6 に示した TEM 写真から観察される CNT の、個々の長さ l_i を計測し、その長さをすべて足し合わせることによって CNT 本来の長さに近くなるようにした。そのようにして得られた CNT の”見かけ上の長さ”を、Table.5.1 に示した CNT の内部破断数 k で割ることによって、平均の CNT 破断長さ(以後、平均破断長さ) l_f を定義することにした。これを定式化すると以下のようなになる。

$$l_f = \sum_{i=1}^n \frac{l_i}{k} \quad (5.1)$$

ここで n は各応力において数えた CNT の本数であり、その値は Table.5.1 に示してある。本研究では、 l_f を各応力において算出することで、CNT の multiple fracture の進行を実験的に評価することにした。

各応力において l_f の進行を評価した結果を Table.5.2 および Fig.5.15 に示す。平均破断長さは応力の増加に伴って短くなった。これは、CNT の内部破断が進行したためと考えられる。ただし、45 MPa および 95 MPa の試験片においては、前述の通り CNT 内部破断が進行しなかったため、平均破断長さはほとんど変化していない。そして最終破断した試験片においては、multiple fracture の進行に伴って平均破断長さがさらに短くなり、その結果 $l_f = 44.6 \mu\text{m}$ という結果が得られた。この長さは、CNT 本来の長さ約 1 mm と比べても大変短い値であった。

Table.5.2 Average length of broken CNT for each stress.

Stress (MPa)	CNT count	total length of CNT (μm)	average length of broken CNT l_f (μm , by eq.(5.1))
0	912	1139.2	1139.2
45	654	748.5	124.7
95	846	914.3	152.4
110	1116	1115.8	44.6

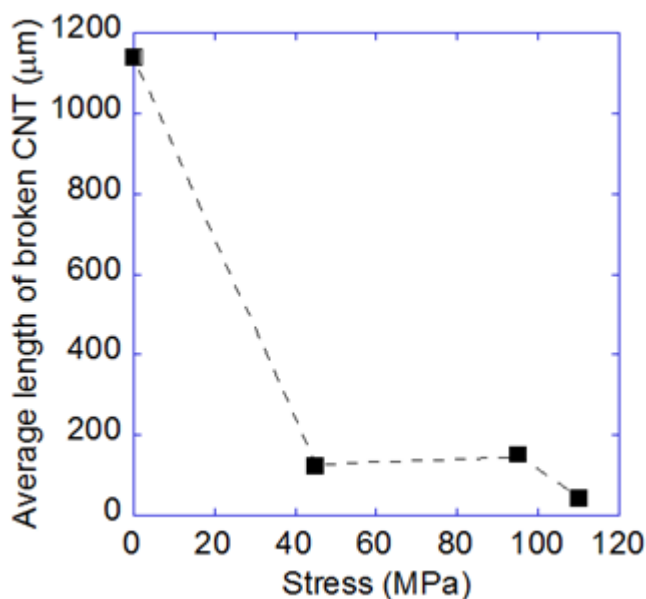


Fig.5.15 Relationship between stress and average length of broken CNT.

すなわち、本手法を用いた内部観察によっても、CNTの multiple fracture が起きていることがわかった。ただし、この $44.6 \mu\text{m}$ という値は、第3章で Curtin の理論より求めた破断長さに比べると約 2.7 倍程度と、オーダーは一致しているものの大きな値である。この原因としては、露出した CNT に比べ内部観察した CNT は Fig.5.8(e) のような "Bending structure" が存在すること、本観察手法では認知できないほどの微小な損傷の見落としや、Curtin の理論的考察に用いた SEM 写真を 2 次元平面で仮定しその長さを算出したこと(本手法によって製作した観察片は厚さ 100 nm であり、2 次元平面と仮定しても差し支えないであろう)、内部破断した CNT の周りのマトリックスが荷重を負担したことなどが考えられる。これらの要因を考えると、本手法によって観察された内部損傷観察は、おおむね妥当な結果が得られていると考えることができる。

5.4.2 CNT の強度見積もりを用いた実験結果の妥当性検証

本節では、実験結果を用いて CNT の強度を算出し、本観察の妥当性について議論する。はじめに強度の算出方法について説明し、続いて実際の強度見積もり結果について説明する。最後にこれらの結果を用いて実験結果の妥当性の考察を行う。

5.4.2.1 CNT の強度見積もり方法

得られた実験結果から CNT の強度を見積もることによって、本手法の妥当性についてさらに検討する。この検討では、CNT の層構造を無視し短繊維として扱っているため、厳密性を書いていることはあらかじめ指摘しておく。

はじめに、平均破断長さをを用いた強度見積もりの方法について説明する。短繊維強化複合材料は樹脂と繊維の界面を通じて荷重伝達することは第1章で述べた。界面のせん断力によって繊維端から微小距離 x の位置に加わる応力 σ_f は、単純な力の釣り合いから次式のように書ける。

$$\sigma_f = \frac{2\tau x}{R} \quad (5.2)$$

ここで、 R は繊維の半径、 τ は繊維と樹脂の界面強度である。この式から、(端部の影響を無視すれば)繊維長が長くなるほど、繊維に加わる応力が高くなることわかる。繊維が十分に長く、繊維強度 σ_{cr} に達したときに短繊維は破断する。このときの繊維長さについて、次の臨界繊維長さ L_{cr} の概念が導かれる[83]。

$$\frac{L_{cr}}{2} = \frac{\sigma_{cr} R}{2\tau} \quad (5.3)$$

本研究では、本章および第3,4章で実験的に取得した繊維半径 R および界面強度 τ を用いて σ_{cr} を計算し、それらを比較することで実験の妥当性を検証する。式

(5.3)の σ_{cr} 以外のパラメータについては本研究ですべて取得済みである。これらの値を代入することで、容易に σ_{cr} が計算できる。この方法は、本章で扱った内部観察および第3章のCurtin理論により求めた平均破断長さを用いた強度見積もりにおいて使用する。

また、応力—ひずみ曲線を用いても繊維強度の見積もりは可能である[110]。複合材料応力 σ_f とマトリックスの応力 σ_m の関係は繊維体積含有率を V_f とすると

$$\sigma = V_f \sigma_f + (1 - V_f) \sigma_m \quad (5.4)$$

と書ける。本研究で用いたエポキシ樹脂のように、マトリックスが降伏している場合は $\sigma_m = 0$ として差し支えない場合が多い。複合材料の破壊は、本観察によって示唆されたように繊維破断によって引き起こされたとすると、複合材料の強度 σ_{uts} は以下の式で求まる。

$$\sigma_{uts} = V_f \sigma_f^* \quad (5.5)$$

ここで、 σ_f^* は σ_f の最大値であり、すなわち繊維強度である。この繊維強度は繊維自身の出来によってばらつきがあることが多く、一定の値をとることは少ない。

繊維強度は一般的に(5.6)式で表される累積確率関数 $P_f(x)$ で表されるWeibull分布を用いて表現されることが多い。

$$P_f(\sigma, L) = 1 - \exp \left[- \frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (5.6)$$

これは、長さ L の繊維が応力 σ を受けたときに破壊する確率を示している。 L_0 および σ_0 はそれぞれ基準長さ、基準応力であり、 m はWeibull分布の形状係数である。Curtinは、繊維破断が生じたときに残りの繊維が同じように応力を分担すると仮定したGLS(Global Load Sharing)の場合、複合材料強度・破断ひずみ、マトリックス降伏後の複合材料の応力—ひずみ関係がそれぞれ次のように近似できることを示した[97,111]。

$$\sigma_{uts} = V_f \sigma_c \left(\frac{2}{m+2} \right)^{\frac{1}{m+1}} \left(\frac{m+1}{m+2} \right) + (1 - V_f) \sigma_m \quad (5.7)$$

$$\varepsilon_f = \frac{\sigma_c}{E_f} \left(\frac{2}{m+2} \right)^{\frac{1}{m+1}} \quad (5.8)$$

$$\sigma = V_f E_f \varepsilon \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{E_f \varepsilon}{\sigma_c} \right)^{m+1} \right) \quad (5.9)$$

ここで E_f , ε はそれぞれ繊維のヤング率, 複合材料のひずみである. 応力—ひずみ曲線および CNT の体積含有率が既知であるため, 式(5.7)から weibull 係数を仮定すれば CNT の強度を見積もることが出来ることがわかる. 本研究ではこの2通りの方法を用いて CNT の強度を見積もる.

5.4.2.2 CNT の強度見積もり結果および考察

Table.5.3 にそれぞれの方法で計算した強度をまとめる. 本表における R , τ の値は, 本章の TEM 観察より得た CNT の平均の半径および第4章で得た界面強度の値を採用している. また, Weibull 係数は炭素繊維などで一般に使われる値を採用した.

Table.5.3 Strength estimation results for several method.

Estimation method	R (nm)	τ (MPa)	σ_c (MPa)	V_f (%)	m	σ_f (GPa)
L_{cr} from fracture observation (Table.5.2)	26.1	19.6	-		-	34.2
L_{cr} from fracture observation (Table.5.2, including interfacial debonding)	26.1	5.1	-		-	8.9
L_{cr} from exposed fiber length after fracture (Eq.3.62)	26.1	19.6	-		-	12.7
L_{cr} from exposed fiber length after fracture (Eq.3.62, including interfacial debonding)	26.1	5.1	-		-	3.2
(Eq.5.7) and stress-strain curve	-	-	112	8.1	0-15	1.39-1.94
Direct measuring (Table.4.1)						2.35-6.83

この計算結果および第4章で実験的に得た CNT の強度の値から、本観察の妥当性を考察する。まず式(5.7)および応力-ひずみ曲線から求めた CNT の強度はおおむね 1.39 ~ 1.94 GPa の範囲であり、第4章の実験で得られた CNT 強度の値に比べると低いものの、おおむね近い値となっている。しかし臨界繊維長さから算出した強度値は 34.2 GPa および 12.7 GPa と、本章で行った実験および第3章で求めた長さで計算した結果はともに大きく上回っている。この原因としては、先に考察した通り、損傷の見落としや CNT の配向といった問題が考えられるが、特に CNT と樹脂間の界面損傷の問題を見逃すことは出来ない。本計算に用いた観察結果は、すべて破断後の試験片を対象としたものであるから、CNT と樹脂間の界面強度としては、損傷前の試験片における界面強度よりも、引張破断させた損傷後の界面強度の値を採用するほうが妥当であると考えられる。

ところで界面損傷を含んだ界面強度についても第4章で取得済みであるから、この値を用いて本考察の妥当性については更なる検討が可能である。そこで界面損傷を含んだ値を用いて改めて CNT の強度を計算すると、その値はそれぞれ 8.9 GPa および 3.2 GPa となる。この値は直接測定によって得られた強度に比べれば同じかやや高いものの、オーダーとしては一致してくる。これからさらに界面損傷以外の誤差要因を考慮すると、本観察から求めた CNT の強度は、実験的に測定した CNT の強度値とおおむね一致しており、したがって本手法は CNT の損傷過程を評価する手法としてはおおむね妥当な結果が得られていると考えてもよい。

今後、より正確な考察を行うためには、本考察では無視した CNT の層ごとの破断と、CNT の層間におけるせん断・すべりを考慮した、新しいモデル化を行うことなどがあげられる。

5.5 まとめ

本章では、配向 CNT/エポキシ複合材料の損傷進展を実験的に評価する手法を新たに考案し、一定応力を負荷した複合材料を、FIB を用いて切削後、TEM を用いて直接観察・評価することによって、本複合材料の破壊進展を支配する要因、特に複合材料内部における CNT の破断および界面剥離と破壊進展の関係を対象として実験的な評価を行った。CNT の内部破断には、触媒金属の吸収箇所における破断および鞘抜け破断の2種類が、CNT の界面剥離については、Bamboo 構造を有する CNT、折れ曲がり構造などにより引張方向に配向していない箇所の界面における剥離および引張方向への界面剥離の3種類が存在した。応力の増加に対する CNT の内部破断数・界面剥離数を定量化し、先述の破断および界面剥離が進行し、最終的な複合材料の破断に至ること、かつ、複合材料

の破壊が進行する要因について、本研究で取得した範囲において有効な知見を得ることができた。

最後に、CNT の内部破断数及び CNT 長さを解析した結果得られた CNT の平均破断長さは、破断後の試験片では約 45 μm であり、この値をもとに本研究で用いた CNT の強度 σ_f を見積もったところ、その値は界面損傷を考慮して 8.9 GPa と、直接的に取得した CNT 強度とオーダーでの一致を得た。したがって、本手法を用いて CNT 強化複合材料の損傷進行を実験的に評価し、その進行について論じることは妥当であり、また今まで実験的な根拠の無い各種損傷進行の評価が可能になったことで、今後 CNT 強化複合材料の力学特性強化メカニズムを考察する上で必要な技術の確立につながっていくものと考えられる。

最後に、実験によって得られた結果を数値解析によって再現することが出来れば、本複合材料の損傷を含んだ力学特性強化機構を、マクロ特性とミクロ特性を関連付けて合理的に説明することができ、かつ今後の設計指針を立てることが可能になると考えられる。次章では、数値解析を用いたモデルを提案し、その再現性などについて議論する。

第6章 複合材料の損傷進展プロセスのモデル化

前章までで、本複合材料の力学特性強化・損傷進展機構を、弾性率および強度といったマクロな特性と界面接着特性といったミクロな力学特性と関連付けて説明することができた。本章では、この検討結果を反映させた数値シミュレーションを行い、実験によって観察された損傷プロセスおよび力学特性強化プロセスをモデル化する。また界面接着特性やCNTの材料特性が複合材料に及ぼす影響についても検討し、今後の複合材料製作にあたっての設計指針を与える。なお、第5章で観察された各種損傷のうち、本解析ではCNTの sword-in-sheath 破断を伴う破断(すなわち、複合材料の最終破断)に至るプロセスの再現のみを試みる。その理由としては、触媒金属部における内部破断や、繊維の不正配向による界面剥離は、前章で行った損傷進展と応力-ひずみ曲線に関する考察や、アスペクト比に関する考察から、初期欠陥としての意味合いが強いことが示唆され、本複合材料の最終破断に至るまでのプロセスとの関連性がほとんど無い可能性が高いことが挙げられる。

6.1 複合材料の損傷進展モデルの提案

CNT強化複合材料を数値解析によってモデル化する際には、CNTのサイズが非常に小さく原子レベルのモデルが必要とされることから、一般には分子動力学(Molecular Dynamics: MD)に代表されるような解析モデルを用いて、その特性を評価する機会が多い。実際に文献[58-61]のような、CNTと樹脂間の界面強度の計算手法としてMDは用いられている。しかし、そのようなモデルを用いて考察されるCNTは一般にカイラルベクトルが(10,0)、長さが数十オングストローム(=10⁻¹⁰ m)オーダーといった、高々1 nmオーダーのものであり、本研究で用いたような直径かつ長さのCNTを対象とし、かつ複数のCNTを含んだ複合材料の損傷進展機構をMDで再現するのは、現在のコンピュータの計算性能では事実上不可能である。そこで、原子間の相互作用といった厳密な理論は無視し、その点では正確さを欠いているものの有限要素法によってCNTおよび樹脂を再現し、応力を負荷することによって損傷の再現を試みることにした。複合材料中のミクロな損傷の再現および延性-脆性への遷移シミュレーション手法は、過去に多くの研究が行われている。特に、西川ら[112,113]によって提案された、損傷進展要素(Embedded Process Zone: EPZ)と損傷力学(Continuous Damage Mechanics: CDM)モデルを組み合わせた解析手法は、短繊維強化複合材料の力学特性強化・損傷進展を合理的に説明できる手法として注目されている。そこで、本研究では西川らのモデルを拡張した数値解析を行うことによって、本複合材

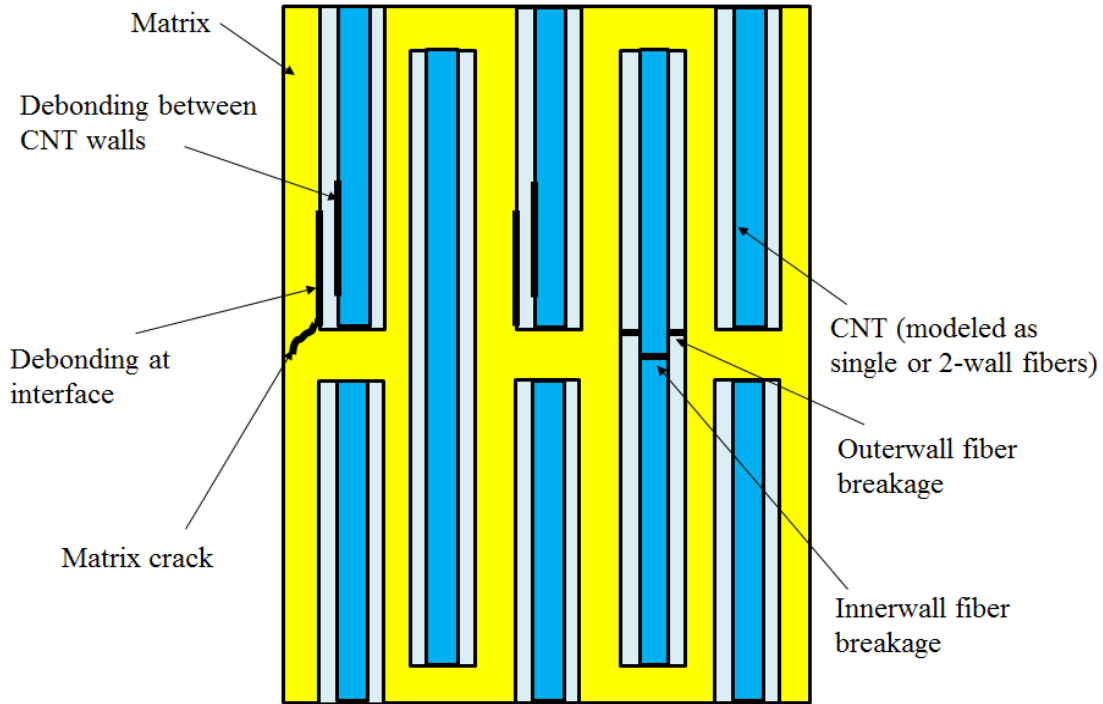


Fig.6.1 Schematic modeling and typical microscopic damage in CNT/epoxy composites.

料の損傷進展シミュレーションを試みることにする．次節において数値シミュレーションモデルについて説明する．

6.2 CNT/エポキシ複合材料の微視損傷進展評価モデル

本節では，西川らによって提案された数値解析モデルを拡張し，新たなモデル構築を行う．

解析モデルの概要について説明する．解析モデルは2次元8接点有限要素解析に基づく．解析モデルはコンピューターの性能の限界および議論を単純化するために，Fig. 6.1 に示したような，一方向に配向したCNTと樹脂から構成することとした．CNTは西川らの理論を拡張し，CNTの層間における界面すべり・剥離を考慮する．CNTは簡単のため最大でも2層としており，かつ第3章同様直交異方性弾性体としてモデル化した(CNTモデルの詳細については第6.2.4.1節において後述する)．樹脂は等方性弾塑性体とする．母材の塑性構成関係は， J_2 流れ理論に基づき，次の線形等方硬化関数を用いる．

$$\bar{\sigma} = \sigma_y + F_m \bar{\epsilon}^p \quad (6.1)$$

ここで、 $\bar{\sigma}$ は相当応力、 $\bar{\varepsilon}^p$ は相当塑性ひずみ、 σ_y は母材の降伏応力、 F_m は母材の塑性係数である。

本解析では、繊維端や繊維破断から生じるマトリクスクラックや界面剥離といった、相互作用する複数の損傷を扱っている。これらのモデル化について、次節以降で説明する。

6.2.1 各種損傷の表現

本数値シミュレーションでは、CNTの破断にweibullモデル、CNTと樹脂の界面およびCNTの層間に損傷進展要素（EPZ モデル）、樹脂のマトリクスクラックの再現に損傷力学モデル（CDMモデル）を用いた。本節ではこれらの損傷進展について説明する。

まず、CNTの端部やCNTの破断点から生じる界面剥離の発生・進行は、CNTと母材の界面および繊維として近似したCNTの層間に損傷進展要素を組み込むことで扱う。本研究で用いる損傷進展要素の概要をFig. 6.2 に示す[112,113]。EPZモデルは、固体要素間の結合状態を表現し、損傷進展要素の構成関係式を定義する。Fig. 6.2(a) にその概念を示す。固体要素間をまたぐ単位面積あたりの結合力 T と要素間の相対変位 Δ とを関係づけ、損傷進展を定義している。西川らは結合力 T と相対変位 Δ の関係について、Fig. 6.2(b), (c) に示すような、Dugdaleの仮定 [114] に基づく構成関係を提案している。この構成関係は、対応する固体要素間が健全な間は、要素間の変位の連続性を保つペナルティ要素として働くが、結合力がその最大値 $T_{i,\max}(i = \text{I, II})$ に達すると、損傷進行領域にあたり、結合力が一定となる。ここで、 i は損傷進展要素の破壊モードを表す。最終的に、相対変位が臨界値 $\Delta_{ic}(i = \text{I, II})$ に達した時点で完全な要素面の分離が起こり、亀裂面が生成される。つまり、結合力が0 に除荷され、その要素が完全に破壊されたことを意味する。臨界相対変位と最大結合力は、各破壊モードの臨界エネルギー解放率 $G_{ic}(i = \text{I, II})$ と次のように関係づけられる。

$$\Delta_{ic} = \frac{G_{ic}}{T_{i,\max}} + \frac{T_{i,\max}}{2k_1} \quad (6.2)$$

ここで、 k_1 は損傷進展要素が健全である場合の、結合力—相対変位関係における初期接線係数（ペナルティ係数）である。この値は、通常 of 固体要素の剛性に比べて、非常に大きい値としておく。（本論文における解析では西川らの先行研究を参考に、 $1.0 \times 10^9 (\text{N/mm}^3)$ より大きい値を用いている。）したがって右辺第2項は0となり、この損傷進展要素を特徴づける破壊特性パラメータは、各破壊モード($i = \text{I, II}$)の一定の最大結合力 $T_{i,\max}$ と臨界エネルギー解放率 G_{ic} である。

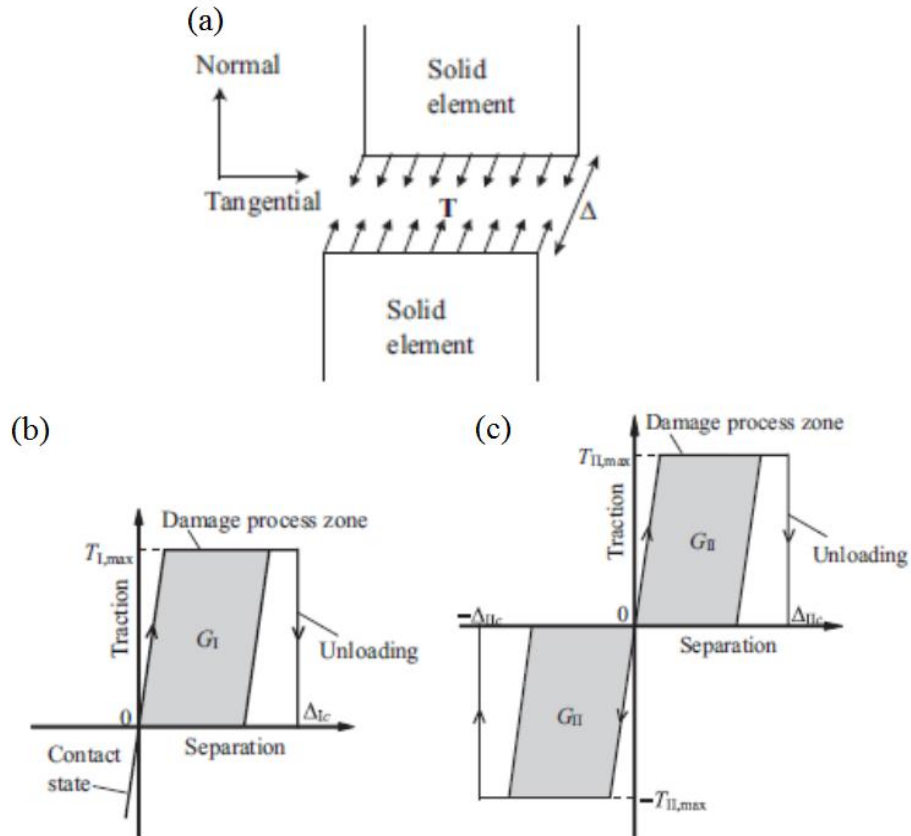


Fig.6.2 Schematic modeling of the Embedded Process Zone (EPZ) model.

- (a) Relationship between T and Δ , (b) EPZ model used in this study for mode I fracture, (c) EPZ model for mode II fracture [112,113].

損傷進行がモードI, IIの混合モードで起きる場合, 結合力と相対変位を結ぶ構成関係式は破壊モード間でカップリングさせない. 混合モードの場合, き裂面が生成する破壊条件を次の楕円則で定義する.

$$\left(\frac{G_I}{G_{Ic}}\right)^2 + \left(\frac{G_{II}}{G_{IIc}}\right)^2 = 1 \quad (6.3)$$

ペナルティ係数 k_1 は非常に大きい値を仮定しているから, 式(6.3)は以下のように変形可能である.

$$D \equiv \left(\frac{\langle \Delta_I \rangle}{\Delta_{Ic}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{II}}{\Delta_{IIc}}\right)^2 = 1 \quad \text{where} \quad \langle \Delta_I \rangle \equiv \begin{cases} \Delta_I & \Delta_I \geq 0 \\ 0 & \Delta_I \leq 0 \end{cases} \quad (6.4)$$

ここで, D は損傷の進展に関する変数である. 損傷進展要素の積分点ごとに D を判定し, 式(6.4) が満たされていれば, 該当する積分点において結合力の全ての

成分を0にする(この混合モードの破壊条件は、Tvergaard-Hutchinson (T-H) モデル[115]と同一である). T-H モデルでは、 D の値が変化すると、損傷進展要素の接線係数が徐々に変化するとしている. しかし、西川らが提案したモデルではそのような挙動は扱っておらず、単純に各破壊モードの結合力-相対変位関係は、もう一つの破壊モードの相対変位とは無関係に独立して定義している[112].

このような評価モデルが、本研究で得られた事実とどのように対応するかを考察する. 界面接着特性はいわゆるモードIIの破壊であるから、Fig.6.2(c)を対象として考察する. まず離散化された領域において最大結合力 T に達するまではCNTは界面、または層間で完全に接着しており、この状態は一般的な界面接着と特に変わりはない. ここからDamage process zoneへと状態が遷移すると、この領域では最大結合力を保ったまま一定となる. これは、文献[73]で扱っているいわゆる”界面すべり”の領域に当たる. そしてUnloadingの領域では、結合力が除荷されるため、いわゆる”界面剥離”に当たることになる. このようにEPZモデルの各領域を当てはめることで、本研究で考察したい界面接着特性をすべて考察することが出来る. しかし、本研究における観察では界面剥離の観察は出来ても、界面すべりの観察は引張試験過程の試験片の直接観察の困難さから行っておらず、また間接的な評価もCNTのサイズの関係上困難であることから、その正確な値を求めることは難しい. そのため、本研究では界面すべりの影響についても考察することとした.

次に、樹脂中のマトリクスクラックの発生・進展は、損傷力学モデル(CDMモデル)を利用して表現する. 本数値シミュレーションでは、小林ら[116]の一変数損傷モデルの定式化を用いている. 公称状態(巨視的に均質化された状態)における変数(応力 σ , ひずみ ε , 弾性率 E)は、真状態(実際の微視的に損傷を受けた状態)における変数(σ^* , ε^* , E_0)と次のように関係づけられる.

$$\varepsilon^* = \varepsilon, \quad E = (1-D)E_0 \quad \rightarrow \quad \sigma^* = \frac{\sigma}{1-D} \quad (6.5)$$

ここで、また、 D は損傷の進展に関する変数であるが、CDMモデルにおいては、剛性低下を表す変数として連続的に取り扱う. すなわち、 D が増加すると、剛性は減少し、最終的に、 $D=1$ となった時点で $E=0$ となる. このひずみ等価配置を基に、弾塑性母材に対して、公称状態における多次元の増分形応力-ひずみ関係式は、以下のように導くことができる. 弾塑性母材に対して、多次元の増分形応力-ひずみ関係は次のように書ける.

$$\Delta\sigma = (1-D)\mathbf{C}^{ep} : \Delta\varepsilon - \frac{D}{1-D}\sigma \quad (6.6)$$

ここで、 ε と σ はそれぞれひずみ、応力テンソルであり、 \mathbf{C}_{ep} は弾塑性構成則テンソルである. 微視的破壊の特徴は、損傷変数の発展方程式に組み込むこと

ができる。ここで、エポキシ樹脂における微視的破壊の特徴を、次の形の損傷変数の発展方程式として定義する。

$$\Delta\sigma = (1-D)C\langle\Delta\varepsilon_m^p\rangle + (B_0 + B_1D)\Delta\varepsilon^p \quad (6.7)$$

$$\text{where } C\Delta\varepsilon_m^p = A\Delta\left\{D\left(\frac{\langle\sigma_m\rangle}{\sigma_y}\right)^2\right\}$$

第一項は、樹脂内に存在するボイドないし欠陥が塑性体積膨張ひずみ ε_m^p によって拡大する項を表し、第二項は、せん断破壊によるエポキシ樹脂内の損傷の拡大を表している。 σ_m は静水圧応力である。 D が増加すると、第一項の寄与が減少し、隣接するボイドによってボイドの成長が抑制されることを意味し、その後、せん断破壊が卓越する。これは、エポキシ破壊の微視的状況を反映した現象論的モデルである。式(6.7)における現象論的パラメータは、 A 、 B_0 および B_1 である。本研究では、 $B_0=0$ とする単純化を行なった。ここで、 $B_0=0$ の場合には、損傷変数の値は、 D の初期値（物理的には初期欠陥）を設定しないと増加しない。したがって、 D の初期値 D_{ini} をある小さな値に設定しておくことにする。本計算では、マトリクスクラックを表現する現象論モデル（式(6.7)）のパラメータとして、樹脂単体の物性を最も良く再現できた $A=20$ 、 $B_0=0$ 、 $B_1=20$ 、 $D_{ini}=0.05$ を用いている。これが、エポキシ樹脂中の損傷進展を考慮した基本的な損傷力学モデルである。

マトリクスクラックは、各有限要素の積分点ごとに判定を行なう。 D が 1 に近づいた時、有限要素解析における剛性マトリクスへの寄与が 0 に近くなるため、数値解析上不安定になる場合がある。そこで、要素における D の平均値が 1 に近い D_{cr} に達した時、該当する要素を除去した。本数値シミュレーションでは、 $D_{cr}=0.9$ を用いている。このような要素の除去を繰り返していくうちに、健全な要素から参照されない自由節点が現れる。そのような自由節点は随時探索を行い、有限要素解析の平衡方程式から除外している。この手順により、マトリクスクラックの発生と進展を解析することができる。式(6.6)、(6.7)で示した構成関係を有限要素定式化に組み込むことで、マトリクスクラックの発生・進展を扱うことができる。

既存研究[112,113]では本モデルの採用によって、マトリクスクラックの適切な取り扱いに成功している。本研究の第5章において観察された、最終破断した材料の先端から露出したCNTは、マトリクスクラックが起こらない限りは観察されないものであるため、マトリクスクラックの進行に伴う破断面からのCNTの露出という実験結果が得られるかどうかを評価するうえで本モデルの採用は適切であると考えられる。

最後に、CNTの破断については、強度に関するワイブル統計を用いて扱う。本章では、多数のCNTを扱った数値シミュレーションを行なうため、多数の繊維間における繊維強度のばらつきを考慮する合成ワイブルモデル[117, 118]を用いた。以下に、合成ワイブルモデルを用いた繊維破断の取り扱いについて簡単に記述する。モデル全体のCNT内に、破断経路を等間隔に配置しておく。CNTの破断は、破断強度のワイブル統計分布を用いた最大応力基準に従うと仮定する。このとき、 N 本の繊維を考え、 i 番目の繊維における長さ Δ の繊維セグメントの累積破壊確率は、次式に従う。

$$P_f^i(\sigma) = 1 - \exp \left\{ \left(-\frac{\Delta}{L_0} \right) \left(\frac{\sigma}{\sigma_0^i} \right)^\rho \right\} \quad (6.8)$$

ここで、 ρ はワイブル係数、 σ_0^i は i 番目の繊維に対して L_0 を代表長さとしたときの代表強度である。 N が十分に多数あるという極限を考えて、 i 番目の繊維の代表強度はまた、次のワイブル分布に従うとする。

$$F(\sigma_0^i) = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{\sigma_0^i}{\bar{\sigma}_0} \right)^\rho \right\} \quad (6.9)$$

ここで、 $F(\sigma_0^i)$ は i 番目の繊維の累積破壊確率であり、 $\bar{\sigma}_0$ および m はワイブルパラメータである。 i 番目の繊維の代表強度 σ_0^i は、 $(0, 1)$ の乱数 R_i を選び、 $R_i = F(\sigma_0^i)$ を解くことで決められる。 i 番目の繊維の j 番目の繊維セグメントにおける実際の強度 σ_j は、乱数 R_j を任意に選び、 $R_j = P_f^i(\sigma_j, \sigma_0^i)$ を解くことで決定される。 j 番目の繊維セグメントにおける繊維軸応力が臨界応力 σ_j に達した際、対応する繊維破断面に垂直な節点力を除荷することにより、繊維破断を導入する。

本研究では、この破断をCNTの各層ごとに考えることが、従来の短繊維シミュレーションと異なるものの、CNT強度の取り扱いは、既存の短繊維強化シミュレーション手法[112, 113]と同じである。

このようにして、本複合材料の損傷進展を支配する要因として、本研究でこれまでに取得した実験結果をすべて反映させたシミュレーションが可能になるものと考えられる。次節において、本節で説明した損傷進展要素を反映させた有限要素定式化について述べる。

6.2.2 有限要素定式化

次に、本数値シミュレーションの有限要素定式化について示す。解析領域を V とし、損傷進展要素を組み込んだ領域を S_{epz} とすると、仮想仕事の式は、次のように書ける。

$$\int_V \boldsymbol{\sigma} : \delta \boldsymbol{\varepsilon} dV + \int_{S_{epz}} \boldsymbol{T} \cdot \delta \Delta dS = \int_{S_t} \boldsymbol{f} \cdot \delta \boldsymbol{u} dS \quad (6.10)$$

ここで、 $\boldsymbol{\sigma}$ は応力テンソル、 $\boldsymbol{\varepsilon}$ はひずみテンソル、 \boldsymbol{u} は変位、 \boldsymbol{f} は力学的境界 S_t にかかる単位面積あたりの外力であり、 δ は仮想変位による変分を表す。今、時刻 t までの既知の物理量を用いて、時刻 $t' = t + \Delta t$ の未知の状態を求める、次の準静的定式化を考える。

$$\Delta t \left(\int_V {}^t \dot{\boldsymbol{\sigma}} : \delta \boldsymbol{\varepsilon} dV + \int_{S_{epz}} {}^t \dot{\boldsymbol{T}} \cdot \delta \Delta dS \right) = \int_{S_t} {}^t \boldsymbol{f} \cdot \delta \boldsymbol{u} dS - \int_V {}^t \boldsymbol{\sigma} : \delta \boldsymbol{\varepsilon} dV - \int_{S_{epz}} {}^t \boldsymbol{T} \cdot \delta \Delta dS \quad (6.11)$$

ここで、 $\dot{}$ は時間微分を表す。

式(6.12)において、固体要素の構成則は以下で与えられる。

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}} = \boldsymbol{C}_f^e : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} \quad (\text{fiber})$$

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}} = (1 - D) \boldsymbol{C}_m^{ep} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} - \frac{\dot{D}}{1 - D} \boldsymbol{\sigma} \quad (\text{matrix}) \quad (6.12)$$

ここで、 \boldsymbol{C} は4階の構成則テンソルであり、添字 f と m はCNTおよびエポキシ樹脂を表す。また、添字 e と ep はそれぞれ、弾性体、弾塑性体を表す。

さらに、式(6.11)において、結合力 \boldsymbol{T} と相対変位 Δ の関係は次のように表される。

$$\dot{\boldsymbol{T}} = \begin{Bmatrix} \dot{T}_n \\ \dot{T}_t \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} k_n & 0 \\ 0 & k_t \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \dot{\Delta}_n \\ \dot{\Delta}_t \end{Bmatrix} \equiv \boldsymbol{D}_{epz} \dot{\Delta} \quad (6.13)$$

ここで、 \boldsymbol{D}_{epz} は損傷進展要素の構成関係マトリクスであり、 k_n および k_t は法線方向（モードI）および接線方向（モードII）の接線係数である。また、相対変位 Δ に関して、次の関係式が得られる。

$$\delta \Delta = R \sum_{n=1}^{2m} L^n \delta U^n \equiv L^e \delta U^e$$

$$\dot{\Delta} = L^e \dot{U}^e \quad (6.14)$$

$$\begin{aligned}
 \text{where } L^n &= \begin{bmatrix} -N^n & 0 \\ 0 & -N^n \end{bmatrix} \text{ for lower surface nodes} \\
 L^n &= \begin{bmatrix} N^{n-m} & 0 \\ 0 & N^{n-m} \end{bmatrix} \text{ for upper surface nodes} \\
 U^n &= \{U_1^i \quad U_2^i\}
 \end{aligned} \tag{6.15}$$

ここで、 R は、全体座標系の軸と亀裂面の破壊モードとを関係づける座標変換行列を意味する。また、 U は節点変位ベクトルであり、その下付き添字と上付き添字はそれぞれ成分と節点番号を表し、亀裂面に対して片側の節点の番号を1から m とし、もう片側の節点の番号を $m+1$ から $2m$ とする。 L は界面の相対変位と節点変位を結びつける行列で、1次元のアイソパラメトリック要素の形状関数で構成される。

以上により、式(6.11) は次のように変換される。

$$\begin{aligned}
 & \int_V (C_f^e : \Delta \varepsilon) : \delta \varepsilon dV + \int_{V_m} ((1-D)C_m^{ep} : \Delta \varepsilon) : \delta \varepsilon dV + \int_{S_{epz}} (D_{epz} \cdot \Delta \Delta) \cdot \delta \Delta dS \\
 & = \int_{S_i} {}^t f \cdot \delta u dS - \int_{V_f + V_m} {}^t \sigma : \delta \varepsilon dV - \int_{S_{epz}} {}^t T \cdot \delta \Delta dS + \frac{\Delta D}{1-D} \int_{V_m} {}^t \sigma : \delta \varepsilon dV
 \end{aligned} \tag{6.16}$$

式(6.15) を離散化した形は以下の行列方程式となる。

$$({}^t K_f + {}^t K_m + {}^t K_{epz}) \Delta U = {}^{t+\Delta t} F - ({}^t Q_f + {}^t Q_m + {}^t Q_{epz}) + {}^t Q_{dam} \tag{6.17}$$

ここで、

$$\begin{aligned}
 K_f &= \sum_e \int_{V_f^e} B^{eT} D_f^e B^e dV, & K_m &= \sum_e \int_{V_m^e} B^{eT} D_m^{ep} B^e dV \\
 Q_f &= \sum_e \int_{V_f^e} B^{eT} \hat{\sigma} dV, & Q_m &= \sum_e \int_{V_m^e} B^{eT} \hat{\sigma} dV \\
 K_{epz} &= \sum_e \int_{S_{epz}^e} L^{eT} D_{epz} L^e dS, & Q_{epz} &= \sum_e \int_{S_{epz}^e} L^{eT} T dS \\
 Q_{dam} &= \sum_e \int_{V_m^e} \frac{D}{1-D} B^{eT} \hat{\sigma} dV, & F &= \sum_e \int_{S_i^e} \hat{N}^{eT} f dS
 \end{aligned} \tag{6.18}$$

ここで、 U は節点変位ベクトル、 K_f, K_m, K_{epz} は繊維要素、母材要素、損傷進展要素の接線剛性マトリクス、 Q_f, Q_m, Q_{epz} は繊維要素、母材要素、損傷進展要素の等価節点内力ベクトル、 F は外力ベクトルである。 B, D, \hat{N} は、ひずみ-変位関係マトリクス、応力-ひずみ関係マトリクス、積分点変位と節点変位を関係づ

けるマトリクス, σ は応力ベクトルである. 母材の構成関係 (式(6.12)) に含まれるマトリクスクラックの効果は, 剛性マトリクス \mathbf{K}_m と追加された節点力 \mathbf{Q}_{dam} に現れている. 式(6.17)が, 有限要素シミュレーションの基礎式である.

6.2.3 R_{min} 法を用いた損傷の相互作用の考察

本数値シミュレーションは, 複数の相互作用を扱っている. 繊維強化複合材料の損傷過程における複数の損傷を扱う場合, 損傷が累積するにつれて, 損傷の相互干渉や影響を厳密に考慮することが重要である. そこで本研究では, 損傷位置の相互作用を適切に考慮するために, R_{min} 法を適用し, 静的増分解析を行なっている. ここで, R_{min} 法を用いた静的陽解法による解析手法について述べる.

R_{min} 法は, 山田ら[119] によって均質材料の弾塑性解析における降伏曲面への増分引き戻し法として提案された手法である (Fig. 6.3(b)). この手法は, 合田[120] によって, 繊維強化複合材料の繊維破断シミュレーションにも応用された (Fig. 6.3(a)). さらに, 本解析では, R_{min} 法を, Fig. 6.3(c), (d) に示すように, 損傷進展要素の結合力-相対変位関係を厳密に追跡するためにも用いている [112,113]. 損傷進展要素の追跡方法について以下に説明する.

1: 損傷発生の条件判定

- (a) 各CNTの破断経路における軸方向応力とその強度に達したかを判定する (Fig.6.3(a)).
- (b) 母材の塑性変形を考慮する場合, 母材の弾性領域にある各積分点で, 相当応力が降伏応力に達したかを判定する (Fig. 6.3(b)).
- (c) 健全な損傷進展要素の各積分点において, 結合力が最大結合力 $T_{i,max}$ ($i = \text{I, II}$) に達したかを判定する (Fig. 6.3(c)).
- (d) 損傷進行中の損傷進展要素の各積分点において, 亀裂面生成条件式(6.4) を満足しているか判定する (Fig. 6.3(d)).

2: 損傷を与える積分点の探索

1. において, (a) から(d) のうち, どれか一つでも条件を満足したとき, その点においては, 実際には, 厳密な状態移行点 (fig.6.3(a)~(d)の, 曲線が折れ曲がる点) を越える変位増分を持っている. そこで, そのような状態移行点に達するのに必要な変位増分に対する今の変位増分の相対比 R を求める. この相対比の最小値 R_{min} を与える積分点を探索する. このようにして増分中に最初に状態移行点に達する積分点を探索することで, 個々の損傷を正しい順序で追跡することができる.

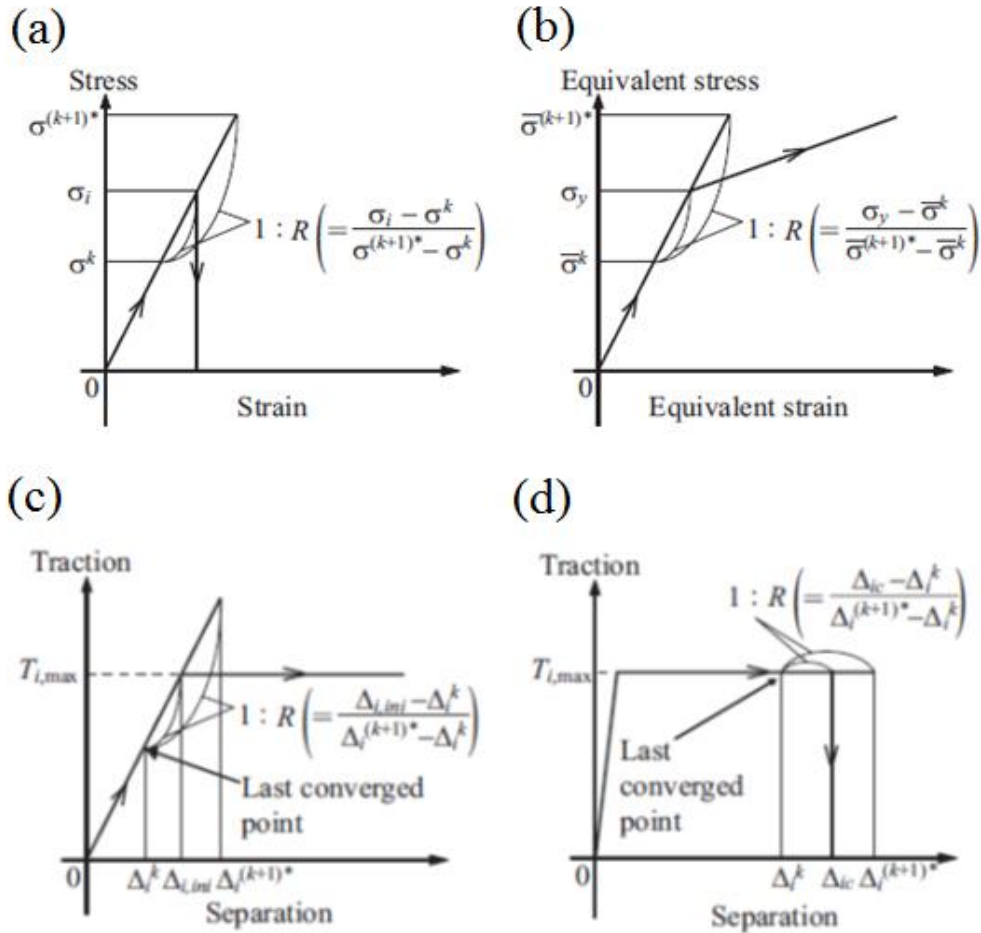


Fig. 6.3 R_{\min} method applied in the present study [112,113]. (a) Fiber breakage, (b) Matrix plasticity, (c) Maximum traction of the EPZ and (d) Perfect separation in the EPZ.

3: 損傷進行の判定

R_{\min} を与える積分点が条件(b) または(c) を満たす点であった場合、状態移行点に変位増分を戻して、反復を行わずに次の増分へ移行する。積分点が条件(a) または(d) を満たす点であった場合、式(6.17)における外力（荷重あるいは強制変位）を一定に保持した状態で反復を行い、結合力や応力を除荷し、残差を解消する。

このような形で、自動的に増分を制御しながら、損傷相互の干渉や影響について厳密に考慮して有限要素シミュレーションを行なうことが可能である。以上が損傷進展要素に関する追跡方法である。

本研究ではこれに加え、損傷力学を用いた損傷進展(マトリクスクラック)に関

する損傷変数増分 ΔD についても、増分制御比 R_{\min} によって線形に変化させることで、マトリックスクラックの進行判定を行う。マトリックスクラックの判定は、有限要素の積分点ごとに行なう。 D が1に近づいた時、有限要素解析における剛性マトリクスへの寄与が0に近くなるため、数値解析上不安定になる場合がある。そこで、要素における D の平均値が1に近い D_{cr} に達した時、該当する要素を除去した。(本数値シミュレーションでは6.2.1節で説明したとおり、 $D_{cr}=0.9$ を用いている)。このような要素の除去を繰り返していくうちに、健全な要素から参照されない自由節点が現れる。そのような自由節点は随時探索を行い、有限要素解析の平衡方程式から除外している。

この手順により、第5章で観察された界面剥離、マトリックスクラック、CNTの破断といった微視損傷の発生・進展過程を、有限要素解析によりシミュレーションできる。

6.2.4 CNTのモデル化および周期セルシミュレーション

前節までに述べた微視損傷モデルを用いて、本複合材料の微視損傷過程について検討を行なう。この目的のため、CNTの有限要素モデル化を含む微視損傷モデルを周期セルシミュレーション手法[122,123]に組み込むことで、多数のCNTを含む複合材料における損傷発生と巨視的応力-ひずみ応答を解析する。この手法は、Fig6.4に示すようなユニットセルと呼ばれる代表セルが周期的に並んだ全体構造を解くための手法である。周期的なユニットセルを用いた場合、ユニットセルモデルの境界における架空の端部効果を排除することが可能である。この手法はMDなどにも用いられている。以下に、CNTのモデル化および周期セルシミュレーションの定式化について示す。

6.2.4.1 CNTの有限要素モデル

本研究では、計算モデルの構築の限界上、CNTを直径50 nm、長さ40 μm の中実繊維としてモデル化している。これは、CNTの筒状構造を再現した場合に、中空部が損傷発生箇所として取り扱われてしまうのを避けるためである。これは、Fig.2.5で観察されたCNTの内径10 nmを無視しており、このあたりが正確性を欠いているところである。

また、本研究ではCNTの層間荷重を考慮しない場合と考慮した場合についても考察する。そのため、6.1節で述べたとおりCNTを複数の層から構成される構造として再現することを試みる。本研究で提唱したCNTのモデルをFig6.5(a),(b)に示す。CNTを1層として再現したものがFig6.5(a)であり、2層として再現したのがFig6.5(b)である。2つのモデルの最大の違いはモデル内の層間に損傷進展要素を組み込んでいることである。この層間の位置については、

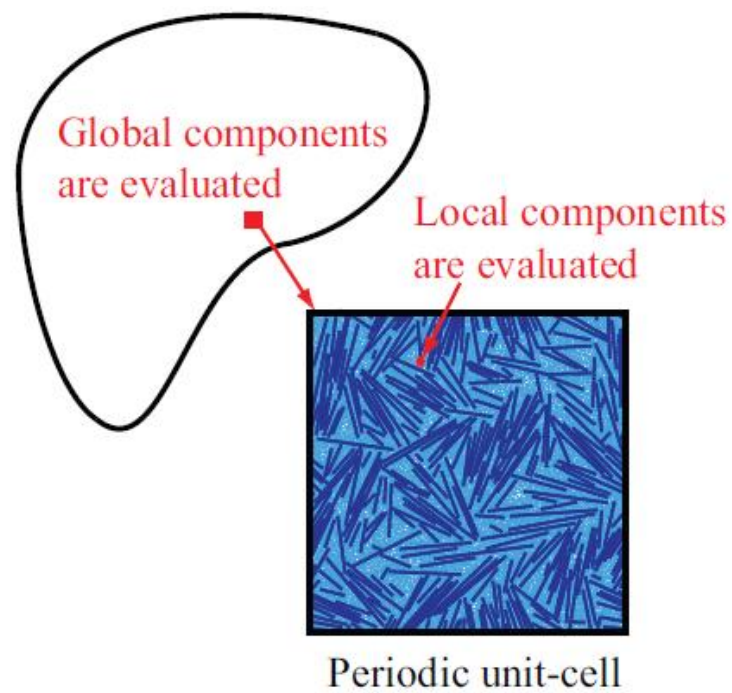


Fig6.4: Schematic of the periodic-cell simulation [112].

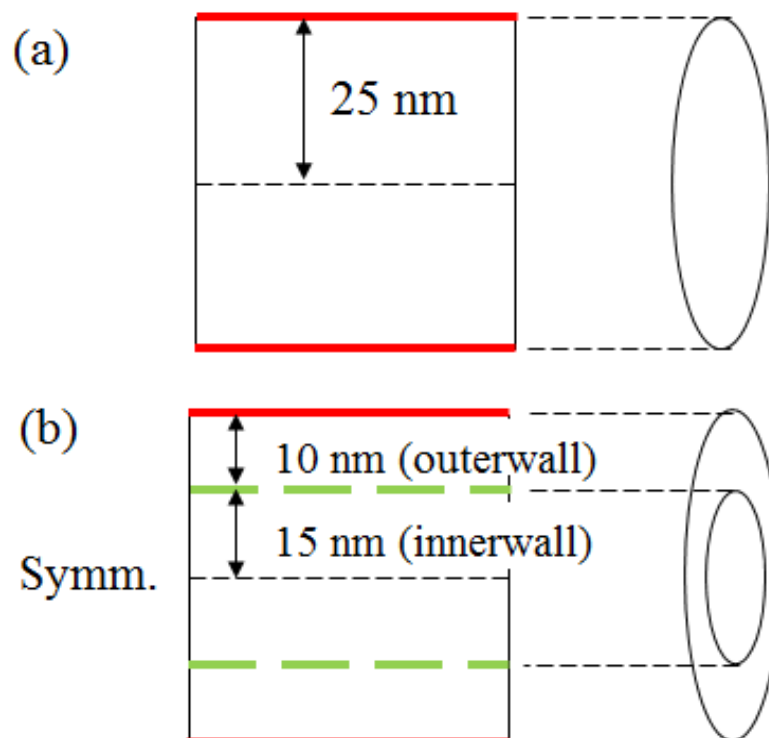


Fig6.5 Numerical simulation models of (a) 1-walled CNT and (b) 2-walled CNT. Thick line means the interface between CNT and polymer, and thick dotted line means the interface between CNT walls.

計算モデルの限界から、外径から 10 nm の位置とした。これは、CNT の本来の層間距離である 0.34 nm[24]に比べると 30 倍程度の値であり、層間荷重伝達効率について定量的かつ厳密な議論を行うことはできないサイズではあるが、層間荷重伝達の影響を考察するには問題ないと考えられるため、このモデルを採用して以降の検討を行う。

6.2.4.2 周期セルモデル

不均質な複合材料に対して、ある規則的なパターンを仮定した周期的なユニットセルモデルを用いることは、多数の繊維を含む複合材料における破壊過程を限られた計算機性能の中で解析できるため有用である。本研究では、計算モデルの限界、および重要な損傷発生現象は特徴的な断面を解析することによって議論できると考え、二次元平面ひずみ周期セルモデルを用いた。本章で用いたユニットセルモデルは Fig. 6.1 に示したような形状をしている。本章を通じて、ユニットセルモデルの寸法は $2.5 \mu\text{m} \times 42 \mu\text{m}$ である。ユニットセルモデルは 5 本の一方向に配列した CNT とエポキシ母材からなる。繊維に対しては 9 節点四辺形要素により分割し、母材に対しては 6 節点三角形要素により分割している。CNT は前節で述べたとおり、直径 50 nm、長さ $40 \mu\text{m}$ の中実繊維としてモデル化している。このような CNT を、等間隔かつ適切に配置することによって、モデルを製作した。このようにして得られた繊維配置に対して、自動メッシュアルゴリズム[124] を利用して有限要素分割を行なうことによって、ユニットセルモデルを作成可能である。特に、このモデル作成アルゴリズムでは、周期境界位置において人工的なマトリックスリッチ部が生じないように、周期境界上をまたぐ CNT の配置を可能としている。このユニットセルモデルにおいて、CNT の破断経路を軸に垂直に、 $1.0 \mu\text{m}$ の等間隔に設定した。さらに、繊維・母材界面においては、6 節点の損傷進展要素を組み込むことにより、界面剥離の発生・進展も解析できる。マトリックスクラックや母材の塑性変形の影響は、マトリックスの構成関係 (式(6.7)) によって組み込まれている。また、本解析では、最も実験データの多い $V_f=10\%$ のモデルのみ解析している。

6.2.4.3 周期セルシミュレーションの定式化

続いて、周期セルシミュレーションの定式化について示す。この手法は、均質化法の局所化解析に基づく手法である[121,122]。この手法を、本研究の微視損傷モデルにおける複数の損傷形態を扱えるように、その定式化を以下のように拡張した。

まず、均質化法の通常展開と同様に、変位 u とひずみ増分 $\Delta\varepsilon$ をマクロ成分 (ユニットセル全体に対する変位やひずみ (全体成分)) とマイクロ成分 (ユニット

セル内部で分布する変位やひずみ（局所成分）に分解する（Fig6.5）.

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_G + \mathbf{u}_L, \quad \Delta \boldsymbol{\varepsilon} = \Delta \boldsymbol{\varepsilon}_G + \Delta \boldsymbol{\varepsilon}_L \quad (6.19)$$

ここで、添字 G と L はそれぞれ、全体(Global) 成分と局所(Local) 成分を表す。全体成分は、ユニットセル内においては、ユニットセルの座標には無関係の定数である。また、ユニットセル全体でのひずみ $\boldsymbol{\varepsilon}$ の体積平均がマクロひずみ $\boldsymbol{\varepsilon}_G$ に対応する。

さらに、EPZ モデルにおける相対変位 Δ は、全体変位によって影響を受けないと仮定する。すると \mathbf{u}_G が無視できるので、EPZ モデルの上面と下面の局所変位の差が相対変位に等しくなる。すなわち、

$$\Delta = \mathbf{u}_{L,upper} - \mathbf{u}_{L,lower} \quad (6.20)$$

となる。このマクロ成分とマイクロ成分への分解により、本有限要素シミュレーションにおける基本的な増分形仮想仕事式（式(6.16)）は、周期境界を持つユニットセルモデルに対する以下の式に変換される。

$$\begin{aligned} & \int_V (\mathbf{C}_f^e : \Delta \boldsymbol{\varepsilon}_L) : \delta \boldsymbol{\varepsilon} dV + \int_{V_m} ((1-D) \mathbf{C}_m^{ep} : \Delta \boldsymbol{\varepsilon}_L) : \delta \boldsymbol{\varepsilon} dV + \int_{S_{epz}} (\mathbf{D}_{epz} \cdot \Delta \Delta) \cdot \delta \Delta dS \\ & = \int_{V_f+V_m} {}^t \boldsymbol{\sigma} : \delta \boldsymbol{\varepsilon} dV - \int_{S_{epz}} {}^t \mathbf{T} \cdot \delta \Delta dS + \frac{\Delta D}{1-D} \int_{V_m} {}^t \boldsymbol{\sigma} : \delta \boldsymbol{\varepsilon} dV \\ & - \int_{V_f} (\mathbf{C}_f^e : \Delta \boldsymbol{\varepsilon}_G) : \delta \boldsymbol{\varepsilon} dV - \int_{V_m} ((1-D) \mathbf{C}_m^{ep} : \Delta \boldsymbol{\varepsilon}_G) : \delta \boldsymbol{\varepsilon} dV \end{aligned} \quad (6.21)$$

式(6.16)にある力学的境界 S_t は周期セルシミュレーションでは存在しないため、周期セルにおける様々な負荷条件を再現するには、マクロひずみ増分 $\Delta \boldsymbol{\varepsilon}_G$ を制御する必要がある。このとき、式(6.21)における変分 $\delta \boldsymbol{\varepsilon}$ は、 $\delta \boldsymbol{\varepsilon}_L$ で置き換えられることに注意しておく。最終的に、式(6.21)の離散形は、以下の行列方程式となる。

$$\left({}^t \mathbf{K}_f + {}^t \mathbf{K}_m + {}^t \mathbf{K}_{epz} \right) \Delta \mathbf{U} = {}^{t+\Delta t} \mathbf{F} - \left({}^t \mathbf{Q}_f + {}^t \mathbf{Q}_m + {}^t \mathbf{Q}_{epz} \right) + {}^t \mathbf{Q}_{dam} - \left(\Delta \mathbf{Q}_{f,G} + \Delta \mathbf{Q}_{m,G} \right) \quad (6.22)$$

where

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{Q}_{f,G} &= \sum_e \int_{V_f} \mathbf{B}^{eT} \mathbf{D}_f^e \Delta \boldsymbol{\varepsilon}_G dV \\ \Delta \mathbf{Q}_{m,G} &= \sum_e \int_{V_m} \mathbf{B}^{eT} \mathbf{D}_m^{ep} \Delta \boldsymbol{\varepsilon}_G dV \end{aligned} \quad (6.23)$$

ここで、 \mathbf{U}_L は節点変位 \mathbf{U} のマイクロ成分（局所成分）である。また、追加された

項 $\Delta Q_{f,G}$ と $\Delta Q_{m,G}$ は、現在の状態変数と $\Delta \varepsilon_G$ を用いて得られる。式(6.22) を解くことで、局所的なユニットセルにおける変位増分 Δu を計算した後、得られるマイクロひずみ増分にマクロひずみ増分を加えて、全ひずみ増分が得られる。その後、式(6.12) を用いて全応力が計算される。したがって、この解析は、Fig6.5 に示すように、ユニットセル全体の变形解析と、ユニットセル内の局所的な变形解析とを分離していることに相当し、すなわち予め評価しておいたマクロひずみ ε_G の履歴を与えることで、ユニットセル内における損傷発生・累積挙動をシミュレーションできることを意味している[112,113]。

最後に、この式(6.22) の解法にも、損傷の相互作用を適切に考慮するための R_{\min} 法を用いることができる。この周期セルシミュレーションにおいて、 R_{\min} 法は、マクロひずみ増分 $\Delta \varepsilon_G$ を制御するのに用いる。損傷進展要素に関しては、式(6.20) が成り立っているので、 R_{\min} の比によってマイクロ変位増分を制御すればよい。

これにより、本研究で検討している内部損傷（界面剥離・すべり、マトリックスクラック、CNT の破断）の発生・累積過程をシミュレーションすることが可能である。また、この周期セルシミュレーションを用いて、任意のマクロひずみ履歴に対する応力履歴を解析することにより、微視損傷過程の影響を考慮した、複合材料全体の構成則（応力-ひずみ応答）を得ることが可能である。

6.3 損傷進展シミュレーション結果

本節では、前節までに説明した数値シミュレーション手法を用いて、本複合材料の損傷進展過程を、様々な仮定の下で追跡した。

始めに、本モデルをナノサイズに拡張した場合にも損傷の再現が可能かどうかを検討するため、CNT の層を考えない場合についてシミュレーションを行い、続いて CNT の層を考慮した MWNT の損傷仮定について考察を行うことで、本解析の妥当性を確保することとした。

6.3.1 主要パラメータの決定

本解析を行うために、これまでに取得したパラメータを反映させる。本節で用いた材料特性の代表値を Table.6.1 に示す。特に、第4章で取得した CNT と樹脂間の界面接着強度は重要な因子である。本節では、この値を Fig.4.19(b) に示した $\tau (=T_{i,\max}) = 20 \text{ MPa}$ として考察を行う。また、本研究では実験によって得られた弾性率に最も近い $E_{\text{CNT}} = 400 \text{ GPa}$ を基準とした考察を行った。これは、一方向材を仮定し第2章で算出した見かけ弾性率($E_{\text{CNT}}=250 \text{ GPa}$)よりも大きな値である。

Table.6.1 CNT, polymer, interfacial shear strength and strength parameter used in this paragraph.

E_{CNT} (GPa)	τ (MPa)	σ (GPa)	r (nm)	E_{epoxy} (GPa)	ρ
400	20	3	25	2.5	15

この原因として、CNT の配置による依存性などが考えられる。そのほかのパラメータ(CNT の強度 σ 、半径 r 、樹脂の弾性率など)はこれまでに取得した値をそのまま反映させている。weibull パラメータ ρ (第5章における m)は仮定である(なお、本モデルに関する詳細な妥当性の検証は Appendix C を参照されたい)。

本解析ではこれらの値を代表値として解析を行っているものの、CNT の界面すべりを決定付けるパラメータ G_i ($i = \text{I}, \text{II}$)については今までの実験結果からは測定・推定されない。そのためまず G_i の有無が複合材料の破壊特性に与える影響について調べる。この影響を明らかにした上で、損傷進展のプロセスについて調べる。

6.3.2 界面すべりの有無

始めに CNT を 1 層と仮定した場合、CNT の界面すべりの有無が損傷プロセスに与える影響を調べる。具体的には、 G_i のパラメータを任意で変化させ、その損傷プロセスや得られた応力-ひずみ曲線を比較することによって、界面すべりの有無に関する妥当性を検証する。

1) 界面すべりが無い、あるいは小さい場合

界面すべりが無い場合、 G_i として設定すべき値は簡単になる。Fig.6.2(b), (c)において、結合力 $T = T_{i,\max}$ となったときに相対変位 $\Delta = \Delta_{ic}$ となればよいので、

$$G_i = \frac{T_{i,\max}^2}{2k_1} \quad (6.24)$$

と求まる。本研究では、 $T_{i,\max} = 20 \text{ MPa}$ 、 $k = 1.0 \times 10^9 \text{ (N/mm}^3\text{)}$ なので、 $G_i = 2 \times 10^{-10} \text{ (J/m}^2\text{)}$ となる。この値を用いて損傷進展シミュレーションを行った結果の応力-ひずみ曲線およびとあるひずみにおける損傷進展の様子を Fig.6.6(a), (b)に示す。Fig.6.6(a)の応力-ひずみ曲線は、初期ひずみの段階では線形的に上昇しているものの、ある一定のひずみ以上では脆性的な破壊を描く曲線とはならず、応力の上昇・低下を繰り返している。Fig.6.6(b)からは、マトリックスクラックが発生しておらず、また損傷進展は、界面剥離が進行し CNT の破断が発生していないことがわかる。これは、界面すべりを与えていないことで、初期ひずみの状態では界面剥離が発生しないため弾性的に

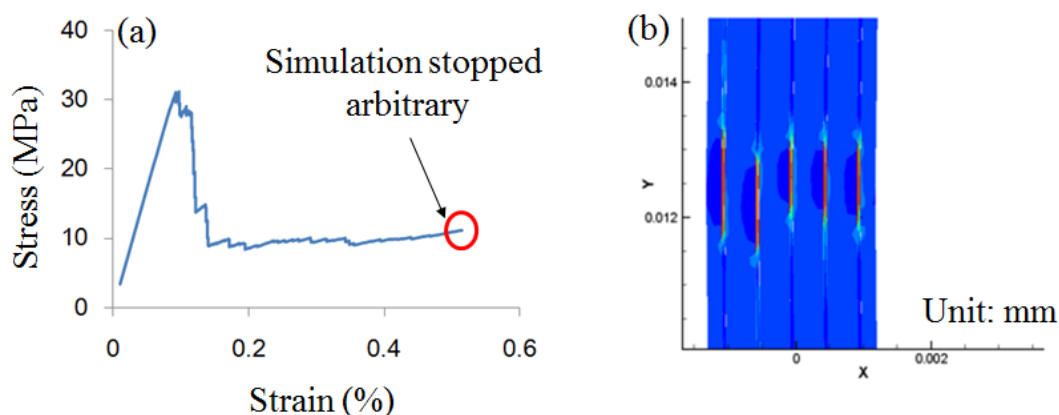


Fig6.6 (a) stress-strain behavior and (b) fracture process of numerical simulation model (assuming that interfacial slippage is not included). Both are different from actual observation results (in chap.5).

応力が上昇するものの、CNTの破断より先に界面剥離が容易に発生し、その進行が複合材料の破壊を支配してしまっているためと考えられる。このような破壊進行は、第5章で得られた実験結果とその様子がまったく異なっている。したがって、界面すべりを考察しないで損傷進行の再現を行うことはできないことがわかる。そのため以降では、界面すべりの存在を仮定する。

2) 界面すべりがある場合

本節では、界面すべりを仮定した場合の計算を行う。値としては $G_i = 200 \times 10^{-3} \text{ (J/m}^2\text{)}$ と、十分な界面すべりを与えた。この場合の応力-ひずみ曲線および破断ひずみにおける損傷進行結果を Fig6.7(a) ~ (c) に示す。応力-ひずみ曲線は脆性的になり、また実験結果と弾性率・強度において程よい一致を得ている。また損傷進行も、Fig6.7(b) に示したとおり、CNTの内部破断点を起点としたマトリックスの急激な広がりやを起点とする破壊が起こり、その結果 Fig6.7(c) に示した通り CNT が露出している。これは、第5章で得られた実験結果と一致している。これは、界面すべりの値をある一定以上に仮定し、CNTの内部破断を先に起きるようにすることによって、本複合材料における損傷進行のプロセスを、適切に説明できるモデルを組み立てることが可能であることを意味している。しかし、CNTを1層と仮定しているため、このままではCNTの sword-in-sheath 破壊といった、より踏み込んだ領域に関する考察を行うことは出来ない。そのため、以降ではCNTの層を2層とした計算結果も併記することによって、本数値シミュレーションの妥当性について更なる検証を行う。

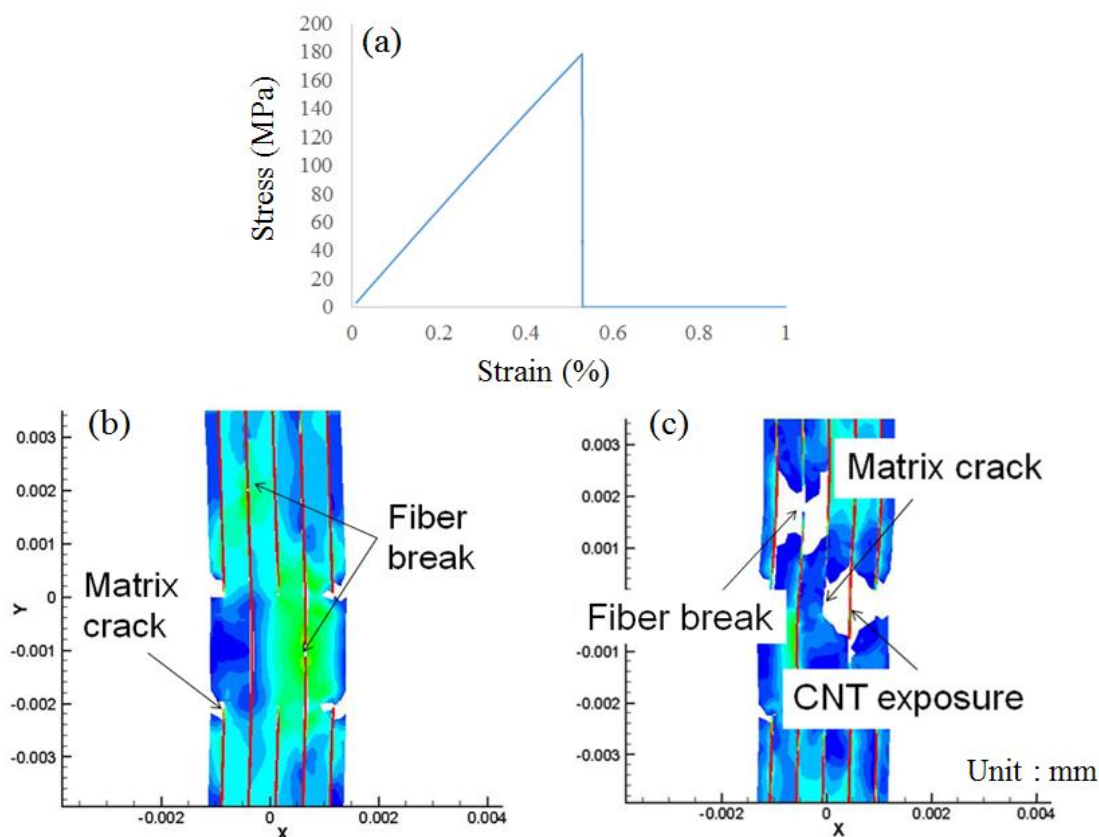


Fig6.7 (a) stress-strain behavior and (b) (c) fracture process of numerical simulation model (assuming that interfacial slippage is included). The results are same as actual observation results (in chap.5).

6.3.3 損傷進行評価結果

続いて、CNTの層を1層および2層と仮定した場合の損傷進展結果について示す。1層と仮定した場合の損傷進展結果は Fig6.8(a) ~ (c)に示した。

CNTを2層と仮定した場合、新たにCNTの層間強度および層間すべりを考慮する必要がある。層間すべりに関しては、前節で説明したとおり、十分な界面すべりを与えることによってその影響を考慮せずともよくなる。そのため、本解析では前節と同じ $G_i = 200 \times 10^{-3} \text{ (J/m}^2\text{)}$ を仮定した。CNTの層間強度については、文献[105-107]に値が示されているものの、後述の通りその値を用いて計算を行ったところ、第5章で得られた実験結果と一致せず、CNTの内層がすべて剥離してしまいメッシュの飛びなどの問題が発生した。この原因としては、本研究で用いたモデルサイズが、実際のCNTサイズに比べて非常に小さいことが挙げられる。そのため本解析では、層間強度の値を実際の値よりも大きくとることによって内層の飛びを抑えることで、解析結果の安定性を確保した。このあたりが本解析の厳密さを欠いているところである。また本解析では、層間強

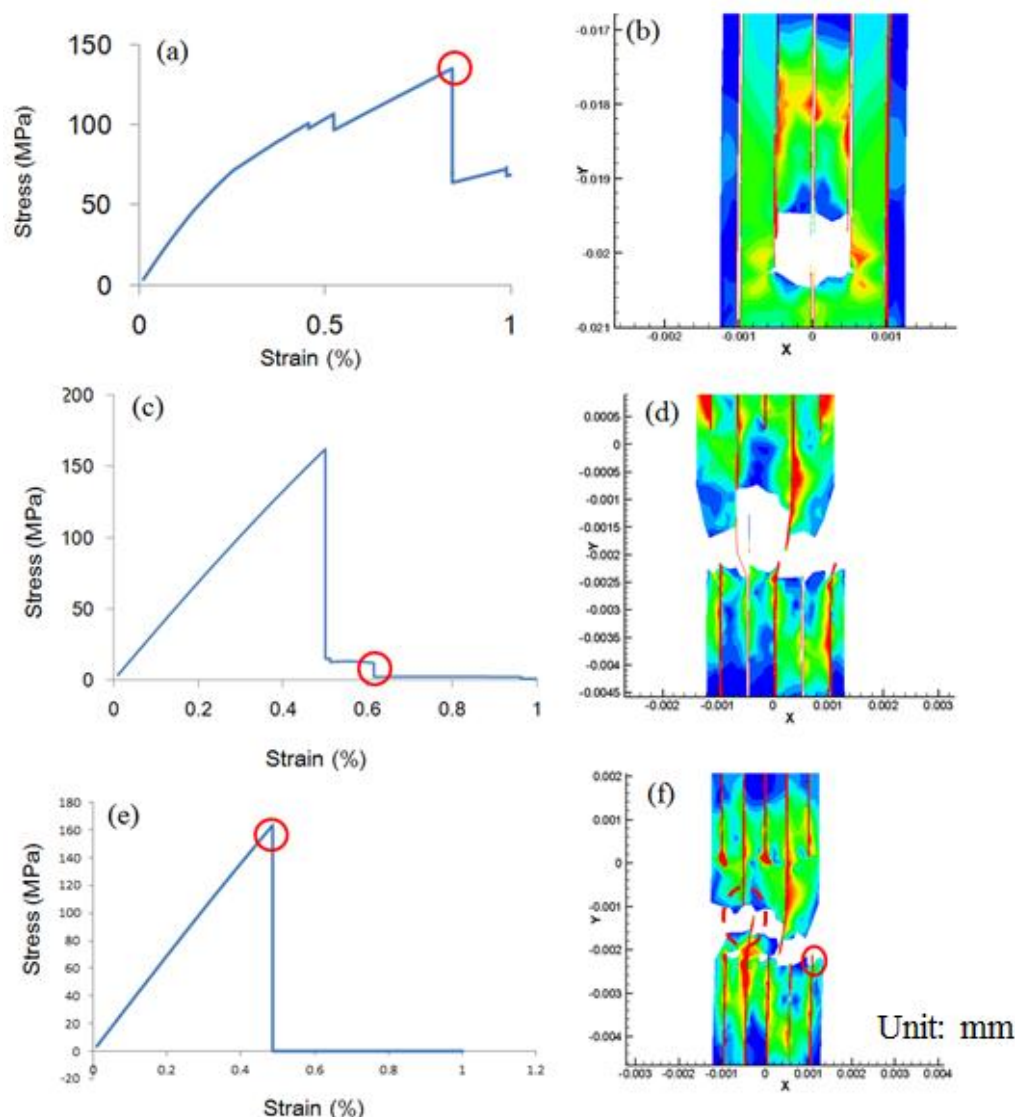


Fig6.8 Simulation results for various interfacial shear strength between CNT walls.

Stress-strain behavior and fracture process of (a) (b) $\tau_{\text{interwall}} = 1 \text{ MPa}$,
 (c) (d) $\tau_{\text{interwall}} = 5 \text{ MPa}$, (e) (f) $\tau_{\text{interwall}} = 10 \text{ MPa}$.

度 $\tau_{\text{interwall}} = 1 \text{ MPa}$, 5 MPa , 10 MPa と仮定した場合の応力—ひずみ曲線および損傷進行を評価した。これらの値は、CNT と樹脂間の界面強度 $\tau = 20 \text{ MPa}$ よりも低い値であることから、CNT の層間すべり・剥離の影響について考察すること自体は可能である。

$\tau_{\text{interwall}} = 1 \text{ MPa}$, 5 MPa , 10 MPa の場合における応力—ひずみ曲線および破断ひずみにおける損傷進展の観察結果を Fig6.8(a)~(f)に示す。また、 $\tau_{\text{interwall}} = 10 \text{ MPa}$ の場合においては、露出した CNT の拡大図についても Fig6.10 に示す。 $\tau_{\text{interwall}} = 1 \text{ MPa}$, 5 MPa と仮定した Fig6.8(a)~(d)については、応力—ひずみ曲線は脆性的

になっているものの途中で降伏しており、これは CNT の層間における剥離が進行したためであると考えられる。破断した状態である Fig.6.8(b), (d)においても、Fig.6.8(a),(c)の応力-ひずみ曲線中丸で示した CNT の層間剥離が進行した結果、内層がすべて剥離しメッシュが飛んでしまっているのがわかる(応力-ひずみ曲線における応力が 0 になっていないのは、CNT の破断に伴うマトリックスクラックがモデル全体の破断に至らなかったためである)。 $\tau_{\text{interwall}} = 10 \text{ MPa}$ と仮定した Fig.6.8(e), (f)については、応力-ひずみ曲線は実験結果のそれと程よく一致しており、また損傷進展も観察によって得られた結果と一致している。さらに、破断片先端を拡大した Fig.6.9(a), (b)においても、CNT の層がずれた sword-in-sheath 状の破壊・すべりが生じており、これも CNT の破断面先端 (Fig.3.9(b))の観察結果と一致している。

このようにして得られた実験結果と損傷プロセスの関係について考察してみよう。CNT の破断が発生したときの損傷進展経路について、そのモデルを Fig.6.11 に示す。ある点で CNT の外層が破断したとき、その亀裂進展経路は大きく

- 1) CNT の内層
- 2) CNT と樹脂の界面
- 3) マトリックスクラック
- 4) CNT の層間

の4つに分けられる。この4つの経路をそれぞれ進行する亀裂のうち、4)にあたる層間剥離の進展は、2)にあたる界面剥離の進展よりも進行しやすい。これは、層間強度が界面強度に比べて低く、微小な相対変位 Δ に対して界面すべり・剥離が発生しやすいことに起因すると考えられる。そのため、層間におけるすべりが生じる。

また、1), 3)のようなクラック・破断も、破断点付近での応力集中が発生するため、容易に進行する。ここで 4)のような界面すべりが進行している、または 1)の経路で隣接する箇所以外に極端に強度の低い箇所が存在する場合、破断位置が隣接する内層以外の箇所になることが考えられる。これらのことが原因となって、本解析で観察されたような、sword-in-sheath 破断が進行したものと考えられる。また、マトリックスクラックの拡大に伴い解放されたエネルギーが層間を伝達することによって、CNT の層間におけるすべりが発生したことも、sword-in-sheath のような破壊が発生した原因であると考えられる。5章で行った損傷進展観察では Fig.6.10(a)のような sword-in-sheath の内部破断を確認することができるが、残念ながら破断片先端の sword-in-sheath 形状の CNT は破断が発生したものなのか界面すべりのみが発生したものであるかという区別は実験的には判別できなかったものの、Fig.5.8(b)で観察された CNT の内部破断につ

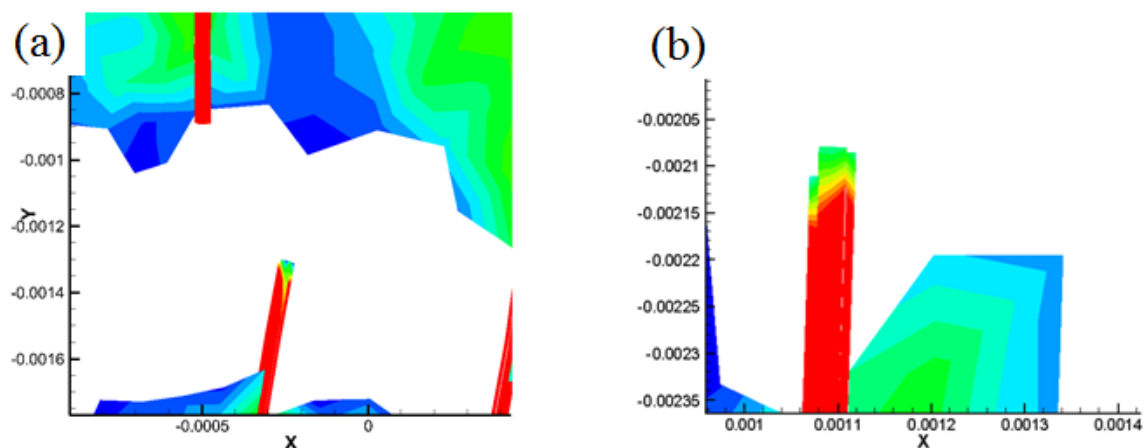


Fig6.9(a) Sword-in-sheath fracture (at dotted circle in Fig.6.8(f)) and (b) Sword-in-sheath slippage (at circle in Fig.6.8(f)) occurred at fracture surface.

いては、合理的な説明を与えることが可能になったと考えられる。これは、文献[109]から引用した Fig.5.12 と同一の見解を与える(ただし、マトリックスクラックの進行方向については先に指摘した通り逆向きであると考えられる。)

6.4 数値シミュレーション結果を用いた複合材料の設計指針構築

今までの損傷プロセスに関する説明は定性的なものであるとはいえ、本複合材料の損傷進展プロセスに関して一定の知見を与えるものと言える。本節では、より定量的な考察を目的として、CNTの弾性率・強度、CNTの界面強度を変化させた場合の応力-ひずみ曲線を算出し、その比較を行う。なお、本計算で行ったすべての条件において、複合材料の破壊は Fig.6.7 ~ 6.9 に示した通り CNTの破断箇所からのマトリックスクラックの広がり支配的であった。また、CNTの弾性率 $E = 400 \text{ GPa}$ 、強度 $\sigma_0 = 3 \text{ GPa}$ 、界面強度 $\tau = 20 \text{ MPa}$ と設定した時の応力-ひずみ曲線が実験値に最も近い特性を示したため、本研究ではこれを基準とし各物性値を変化させたときの比較を行った。最後に、CNTを1層および2層としたときに得られた弾性率を比較することによって、層間荷重伝達効率が複合材料の力学特性に及ぼす影響を考察することとした。なお、本節で行ったすべての解析で、複合材料の破壊形態はCNTの破断を起点とする破壊であったことをあらかじめ記しておく。

CNTの弾性率のみを変化させた場合、CNTの強度を変化させた場合、CNTとマトリックスの界面強度を変化させた場合の応力-ひずみ曲線をそれぞれ Fig.6.10(a) ~ (c) および Fig.6.11(a) ~ (c) に示す。なお、Fig.6.10(a) ~ (c) に示した応力-ひずみ曲線はCNTを1層と仮定した場合のものであり、Fig.6.11(a) ~ (c) はCNTを2層と仮定した場合のものである。

これらの結果から、以下のことがわかる。

- 1) Fig.6.10(a) および Fig.6.11(a) から、CNTと樹脂間の界面強度を10 ~ 100 MPa程度の範囲の任意の値で変化させた場合、応力-ひずみ曲線にほとんど変化はなく、従って弾性率・破断ひずみはほとんど変化しないことがわかった。すなわち、CNTの界面接着特性が本複合材料の力学特性に及ぼす影響はほとんど無い、あるいはあったとしてもごくわずかであることを意味している。
- 2) Fig.6.10(b) および Fig.6.11(b) から、応力-ひずみ曲線の傾きは変化しないものの、応力低下が起こるひずみが上昇していることから、CNTの強度が上昇するにつれ、複合材料の弾性率は変化しないものの、破断ひずみおよび複合材料の破断強度が大きくなった。これは、強度が上昇したことに伴い、CNTの負担する荷重が増加したためと考えられる。
- 3) Fig.6.10(c) および Fig.6.11(c) から、CNTの弾性率が上昇するにつれ応力-ひずみ曲線の傾きが大きくなっていることから複合材料の弾性率は上昇するものの、最大の応力は弾性率に関わらずほぼ同じ値をとることから、破断ひずみは小さくなったことがわかった。これは、複合材料の弾性率上昇に伴いCNTの負担する荷重が大きくなるため、容易にその強度に達してしまうこと

第6章 複合材料の損傷進展プロセスのモデル化

が考えられる。また、複合材料の破断強度がほとんど変化していないことから、マトリックスはその最終破断時においてほとんど応力を負担しておらず、従って複合材料の力学特性に寄与する割合はほとんど無いことが推測される。

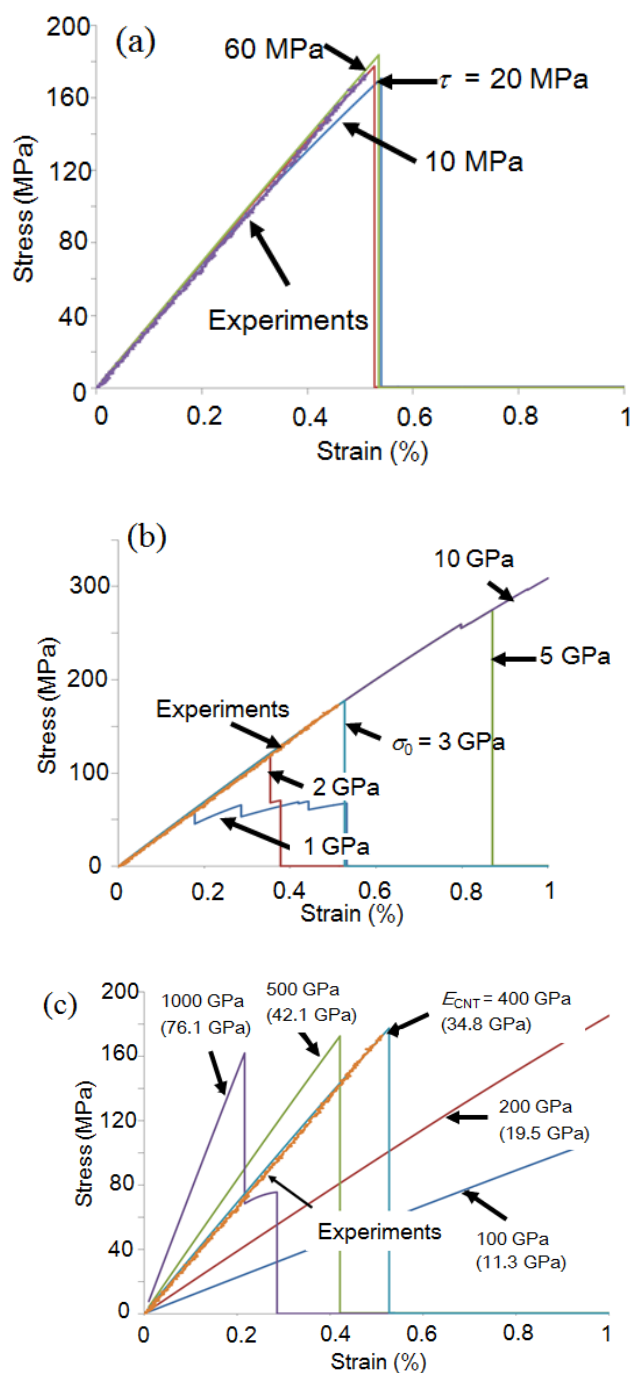


Fig.6.10 stress-strain curve for various parameter of (a) interfacial strength of CNT and polymer, (b) strength of CNT and (c) young's modulus of CNT (CNT is assumed as 1-walled fiber).

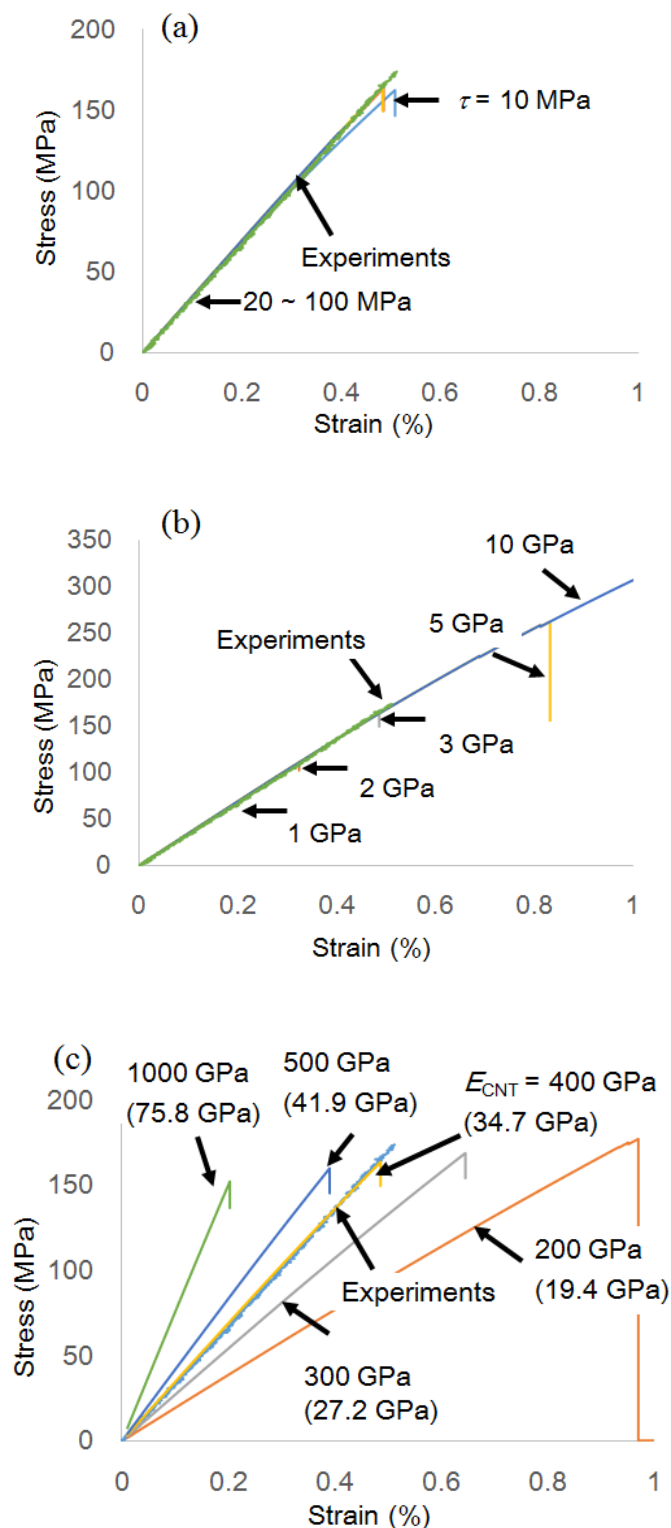


Fig.6.11 stress-strain curve for various parameter of (a) interfacial strength of CNT and polymer, (b) strength of CNT and (c) young's modulus of CNT (CNT is assumed as 2-walled fiber).

Table.6.2 Young's modulus of composites (E_{comp}) for various elastic modulus of CNT.

E_{CNT} (GPa)	200	400	500	1000
E_{Comp} (1wall,GPa)	19.5	34.8	42.1	76.1
E_{Comp} (2wall,GPa)	19.4	34.7	41.9	75.8

これらの得られた結果について考察する. 本解析で用いたモデルについて, $E_{CNT} = 400$ GPa の場合の臨界繊維長を式(5.3)から計算する. その結果, モデルの臨界繊維長は $L_{cr} = 3.75 \mu\text{m}$ と, 本解析で用いた長さ $40 \mu\text{m}$ を大きく上回っている. このような場合, 界面せん断に伴う荷重負担の影響によって CNT は容易に破断する. したがって, Fig6.8(b)および Fig6.10 に示したような CNT の破断の影響が CNT の界面強度上昇に伴う荷重負担の増加による影響と比べ大きいことが考えられる.

以上の解析から, 本複合材料の強化メカニズムとして, CNT の強度および弾性率が大きく関係しており, CNT と樹脂の界面強度の上昇はそのメカニズムにほとんど関係していない可能性が高いことが示唆される.

また, CNT の弾性率を変化させた場合の, 1層および2層を仮定した弾性率計算の結果を Table.6.2 にまとめる. いずれの場合も CNT の層数を増加させると, わずかながら得られた弾性率が低下している. これは, CNT の層間におけるすべり・剥離が原因で, CNT の内層まで十分な荷重が伝達していないためと考えられる. 以上のことから, 本数値解析モデルを用いることで, 力学特性強化機構および損傷進展機構の合理的な再現が可能となり, また本複合材料の設計指針に関して, 重要な知見を得ることが出来るようになるといえる.

また, 実際に CNT の弾性率・強度を高める手法としては, 生成時に純度の高い CNT を生成する, 細い直径の CNT を生成するといった材料製作側からのアプローチと, 生成された CNT の純度を高めるために, アニール処理を行い CNT の欠陥を減らすことで強度・弾性率を高めるといった材料製作後のアプローチが挙げられる[125].

また, Fig.6.8(a),(c)で応力-ひずみ曲線が降伏したのに対し, Fig.6.8(e)では降伏しなかったことから, 層間における荷重伝達効率を高めることも, 本複合材料の力学特性向上に必要不可欠であることが推測される. CNT の層間荷重伝達効率を高めた CNT を用いた複合材料の製作などは少なくとも筆者の調べた限りでは過去に行われていないため, 実験的な比較は不可能であるが, この領域に関しても考察を行うことで, 今後の複合材料の設計指針を新たに構築することが可能となると思われる.

最後に, 3章で示したように CNT の配向を引張方向にそろえることも, 複合

材料の弾性率・強度を上げる方法であることを付記しておく。このための方法としては、複合材料のストレッチングなどが挙げられる[76]。

6.5 まとめ

本章では、数値シミュレーションを用いて、本複合材料の損傷進展機構の再現を試みた。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) マトリックスクラック・CNTの破断・CNTと樹脂間の界面およびCNTの層間に損傷を進行させる要素を挿入し、数値解析を行った。その結果、本複合材料の損傷プロセスの再現が可能になった。
- 2) 損傷プロセスとして、CNTの内部破断を起点とし、その箇所からマトリックスクラックが急激に進行することによって最終破断するという結果が得られた。また、CNTの層間におけるすべり・剥離を考慮することで、CNTのsword-in-sheath破壊を再現することが出来た。これは、これまでの実験結果および考察と一致し、また損傷プロセスを合理的に説明可能なものである。
- 3) 最後に、本複合材料の設計指針について考察を試みた。CNTと樹脂間の界面接着特性およびCNTの材料特性を変化させた解析を行ったところ、本研究で用いたCNTのような、臨界繊維長を大きく上回るCNTを用いた複合材料においては、前者が複合材料の力学特性に及ぼす影響はわずかであるものの、後者は特に弾性率・強度の大幅な上昇が期待されることがわかった。

今後の課題としては、モデルサイズを大型化し、層間強度を現実に近い状態で再現していくことや、層数を増やすなどCNTの構成モデルを改良していくこと、Appendix Cで触れたとおり、各種計算結果の妥当性や収束性、メッシュ依存性などを詳細に検証しより定量的かつ妥当性のある検証モデルを構築すること、本解析では扱わなかったCNTの直径依存性などにもついて考察していくことなどが挙げられる(CNTの直径に関する弾性率依存性の初歩的な考察はAppendix Dで取り扱う)。

第7章 結論

本章では、今まで得られた結果をもとに、配向 CNT シート/エポキシ含有複合材料の力学特性強化機構について、マイクロ特性およびマクロ特性を関連付けて説明する。

カーボンナノチューブ(CNT)は非常に優れた力学・電気伝導および熱伝導特性を有することが以前の研究によって示されてきた。航空宇宙分野においては、CNT を樹脂に含有させ、軽量かつ高剛性の複合材料を作成することが期待されている。しかし実際に CNT を樹脂に含有させた複合材料の力学特性は、理論的予測値に比べはるかに小さいことが知られている。その原因として、樹脂と CNT の界面接着力が非常に弱く、CNT が荷重を十分に受け持たないこと、CNT の体積含有率が低いこと、CNT の分散・配向性が悪いことなどがあげられる。しかしこれらの特性が実際の複合材料にどれほど影響を与えるかという問題について、実験的・解析的に考察を行った研究は少ないのが現状である。

そこで本研究では、これらの特性が複合材料の力学特性に与える影響の解明を目的として、配向 CNT シートを用いた複合材料を対象に、その力学特性を評価し、また CNT と樹脂間の界面接着特性・複合材料の損傷進展機構の解明とそのモデル化を行った。配向 CNT シートを用いた理由としては、CNT シートは配向が既存の分散型 CNT に比べて揃いやすく、また凝集などの可能性も低いこと、複合材料の製作方法を工夫することによって配向を乱すことなく高体積含有率を有する複合材料の製作が可能であること[76,96]が主な理由として挙げられる。以下に、本研究で得られた結論を示す。

第2章では、本研究で使用した CNT の説明と、これを利用した配向 CNT シートの製作方法について説明し、最後に配向 CNT シート含有複合材料の製作方法として、ホットメルト法(hot-melt method[96])を紹介した。本研究で使用した CNT は、CVD 法を用いて基板上に垂直に生成された MWNT であり、その純度は他の方法で生成された MWNT よりも高い[76,78,79]。また、本 MWNT は、基板から水平方向に引き出すことによって、MWNT が連なるシート状の形状を容易に作り出すことが可能であることを示した[96]。最後に、hot-melt 法を用いた製作方法では樹脂を混練する必要が無いため、シートの配向を乱すことなく複合材料の製作が可能であることがわかった。また、実際に製作された複合材料は、厚み方向に樹脂がほぼ均一にいきわたっており、また厚み方向の中央部付近を TEM 観察したところ、CNT の周りに樹脂が良好に含浸しており、また CNT の層構造も乱れていなかった。これらの結果から、hot-melt 法を用いることで、配向 CNT シートの長を生かした複合材料を製作することが可能であることが

わかった。

第3章では、第2章で製作した複合材料の引張試験を行い、弾性率・強度といった力学特性を取得した。本手法を用いて製作された複合材料は、既存の分散型複合材料に比べて同一体積含有率においても高い弾性率を示すこと、また成形不良が発生しない最大の体積含有率は33~40 vol.%と、既存の複合材料に比べて高い含有率の実現が可能であることがわかった。そして破断面の観察から、破断面先端には多数のCNTが露出しており、その露出長さは平均4 μm 程度と、CNT本来の長さに比べ非常に短いことがわかった。また、露出したCNTは、鞘抜けのような形状の破断(sword-in-sheath 破断)を起こしていることがわかった。これは、CNTが引っ張り過程において multiple fracture していること、およびCNTの各層間における荷重伝達が不十分なことに起因していると考えられる。

また、本引張試験で得られた力学特性とCNTの配向との関係性について、Eshelby/Mori-Tanaka理論を用いた数値計算を行うことで、CNTの補強効果について検証を行った。CNTの配向評価には、SEMを用いて複合材料の表面・厚み方向に関する配向分布のデータを実験的に取得した。これらのデータを反映させた複合材料の弾性率を算出したところ、3次元空間に $E_{\text{CNT}} = 800 \text{ GPa}$ のCNT分布を仮定した場合の複合材料弾性率をもっとも実験結果を反映できていることがわかった。これは、既存の研究で報告された見積もり弾性率[83-85]と比べてもきわめて高い値であり、また既存の文献において報告されている値[25-38]と比較しても、かなり近い値であることがわかった。すなわち、本手法を用いて製作された複合材料は、CNTの持つ優れた力学特性が効率よく生かされた製作方法であることがわかった。

第4章では、CNT単体の特性およびCNTと樹脂の界面強度を直接的に測定した。CNT単体の弾性率・強度の測定は、omniprobeとカンチレバーを組み合わせたシステムを、CNTと樹脂間の界面強度測定は、Nano-pulloutシステム[70]を用いて測定した。CNTの弾性率はオーダーとしては数百GPaであり、強度は3~7 GPa(平均4 GPa)であることがわかった。CNTと樹脂間の界面強度については、既往研究で扱った手法[70,71]を用いて取得を試みたものの、CNTの強度が低いことの実験的な値を取得することは不可能であった。そのため、代替物を用いて界面強度を取得することとした。

代替物を用いた複合材料の界面接着特性についてもNano-pullout試験装置をもちいた界面強度を取得することとした。代替物の製作方法について説明し、界面強度を取得すると同時に、界面損傷の有無についても評価を行った。その結果、界面強度の値として引張試験前の界面損傷が無い場合は約20 MPa、界面

損傷がある場合は約 5 MPa と、界面損傷の無い場合においても一般的な繊維強化複合材料の界面強度の値に比べ著しく低いことが実験的に示された。

第 5 章では、本複合材料の損傷進行プロセスについて実験的な検証を試みた。損傷進行プロセスを実験的に評価するため、引張試験過程の試験片を用意し、FIB を用いて切削・TEM を用いて内部観察するという手法を適用することで、今まで取得が困難であった複合材料の内部損傷を実験的に取得する手法を提案した。その結果、複合材料内部においても CNT の内部破断や界面剥離が進行していることが実験的に示された。また、応力の増加に対するこれらの進行具合を、定量的に評価することが出来た。また、得られた実験結果の妥当性を、内部破断した CNT の見かけ強度を算出することによって評価した。その結果、界面損傷を考慮しない場合の強度は第 4 章で取得した値より高いものの、界面損傷を考慮した場合はオーダーの一致を得てくることから、本手法によって取得した内部損傷の進展評価は、おおむね妥当な値が得られていることがわかった。

第 6 章では、今まで行ってきた実験結果を反映した力学特性強化および損傷プロセスの再現を目的として、有限要素法を用いた解析を行った。CNT と樹脂の界面接着特性、マトリックスクラック、CNT の破断および新たに CNT の層間に損傷を再現する要素を埋め込み、モデルに一定の変位を与えることで、本複合材料の損傷プロセスを再現した[112,113]。その結果、十分な界面すべりを考慮すれば、CNT の内部破断からのマトリックスクラックの急激な広がりによって最終破断に至るといふ、実験によって得られた損傷プロセスの結果と定性的な一致を得たプロセスの再現が可能であることがわかった。

また、更なる定量的な考察を目的として、モデル中の CNT の弾性率・強度および CNT と樹脂の界面接着特性をへんかさせた場合の力学特性の変化を計算した、その結果、樹脂と CNT の界面接着性の向上は本複合材料の力学特性向上にほとんど寄与しないものの、CNT の弾性率および CNT の強度は弾性率・強度の向上に大きく寄与しており、したがって本研究で用いたような十分に長い CNT では、CNT 自身の特性を高めることが CNT を樹脂の強化材として有効に利用するためには不可欠であることが定量的に示された。

以上をまとめると、本論文は配向 CNT シートを対象とし、CNT のミクロな力学特性が複合材料のマクロな力学特性に与える影響について、実験的・解析的な研究を行ったものであると結論付けられる。複合材料の製作方法、実際の力学特性の取得・評価、CNT 単体および CNT と樹脂間の界面強度取得、複合材料の損傷進行プロセスの実験的取得、これらを反映させたモデル化を通じて、本複

第7章 結論

合材料の力学特性強化機構に関する合理的かつ適切な説明に成功している。また、CNT の材料特性が複合材料に及ぼす影響についても数値解析を用いて考察することで、今後配向 CNT シートを用いた複合材料を製作するための設計指針を与えることにも成功している。

これらの結果から、配向 CNT シート含有複合材料の力学特性のみならず、CNT 含有複合材料の材料設計において、新たなモデルを構築することが可能となり、かつ一定の知見を与えることが可能になったものと考えられる。

Appendix A eigen ひずみにより生じる変位と様々な形状の 介在物に関する Eshelby Tensor

無限大の弾性体 D (弾性率 $C = \text{const.}$) の中の領域 Ω に均一な eigen ひずみ ε^* が与えられたとする. 領域 Ω を弾性体 D からくり抜いたとすると, eigen ひずみにより領域 Ω は変形するが, 領域 Ω と $D - \Omega$ には応力は生じない. ここで, Ω の表面 $|\Omega|$ の面積要素 $dS(\mathbf{x}')$ に \mathbf{x}_k 方向に $-C_{klij} \varepsilon^*_{ij} n_l dS(\mathbf{x}')$ なる力をかける (n_l は法線ベクトルである). このため, Ω の中には $-C_{klij} \varepsilon^*_{ij}$ なる応力が発生するが Ω の形状は eigen ひずみを与える前の状態に戻る. この状態で Ω を元の弾性体に戻す. このままでは Ω の表面 $|\Omega|$ に力をかけているので内部応力状態にするには, 打ち消す力 $C_{klij} \varepsilon^*_{ij} n_l dS(\mathbf{x}')$ を \mathbf{x}_k 方向にかければよい. この力によって点 \mathbf{x} に生じる変位 $u_m(\mathbf{x})$ は, 微分演算子 L を用いて

$$\begin{aligned} Ly(x) &= -f(x) & x \in \Omega \\ y(x) &= \bar{y}_1 & x \in \Gamma_1 \\ \frac{\partial y}{\partial n}(x) &= \bar{y}_2 & x \in \Gamma_2 \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

なる境界条件が与えられたとき (ただし $\Gamma_1 \cup \Gamma_2 = \Gamma$, $\Gamma_1 \cap \Gamma_2 = \phi$ とする),

$$\begin{aligned} LG(x-x') &= -\delta(x-x') & x \in \Omega \\ G(x-x') &= 0 & x \in \Gamma_1 \\ \frac{\partial G}{\partial n}(x-x') &= 0 & x \in \Gamma_2 \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

を満たす (ただし, $\delta(x)$ はディラックのデルタ関数である) グリーン関数 $G(x-x')$ を用いれば

$$u_m(x) = \int_{|\Omega|} C_{klij} \varepsilon^*_{ij} n_l(x') G_{mk}(x-x') dS(x') \quad (\text{A.3})$$

と書ける. (A.3) 式をガウスの発散定理

$$\iint_S F \cdot n dS = \iiint_V \text{div} F dV \quad (\text{A.4})$$

を用いると

$$\begin{aligned} u_m(x) &= \int_{\Omega} C_{klij} \varepsilon^*_{ij} \frac{\partial}{\partial x'_l} (G_{mk}(x-x')) dV' \\ &= - \int_{\Omega} C_{klij} \varepsilon^*_{ij} \frac{\partial}{\partial x'_l} (G_{mk}(x-x')) dV' \\ &= - \int_{\Omega} C_{klij} \varepsilon^*_{ij} G_{mk,l}(x-x') dV' \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Appendix A eigen ひずみにより生じる変位と様々な形状の介在物に関する
Eshelby Tensor

と求まる(添字中コンマは微分を表す). 全ひずみ ε は

$$\varepsilon_{mn}(x) = \frac{u_{m,n} + u_{n,m}}{2} \quad (\text{A.6})$$

と定義されるので, (A.5), (A.6)式より

$$\varepsilon_{mn}(x) = -\varepsilon^*_{ij} \int_{\Omega} C_{ijkl} \frac{G_{mk,ln}(x-x') + G_{nk,lm}(x-x')}{2} dV' \quad (\text{A.7})$$

となる. ここで右辺末項の $G(x-x')$ をまとめて $G_{ijmn}(x-x')$ と書き表すことで(3.6)式を得る.

続いて, Eshelby Tensor の詳細について記述する. Eshelby Tensor は各成分間に以下の関係が成立する.

$$S_{ijkl} = S_{jikl} = S_{ijlk} \quad (\text{A.8})$$

そのため, Eshelby Tensor は以下の様に 6×6 のマトリクス表記で表すことが出来る.

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_{1111} & S_{1122} & S_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ S_{2211} & S_{2222} & S_{2233} & 0 & 0 & 0 \\ S_{3311} & S_{3322} & S_{3333} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2S_{1212} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2S_{2323} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2S_{3131} \end{bmatrix} \quad (\text{A.9})$$

母材のポアソン比が ν_0 であり, 図 A-1 に示す様に回転軸を x_3 軸とし, $a_1 = a_2$ の回転楕円体介在物の場合, Eshelby Tensor の各成分は以下の様に表すことが出来る.

Appendix A eigen ひずみにより生じる変位と様々な形状の介在物に関する
Eshelby Tensor

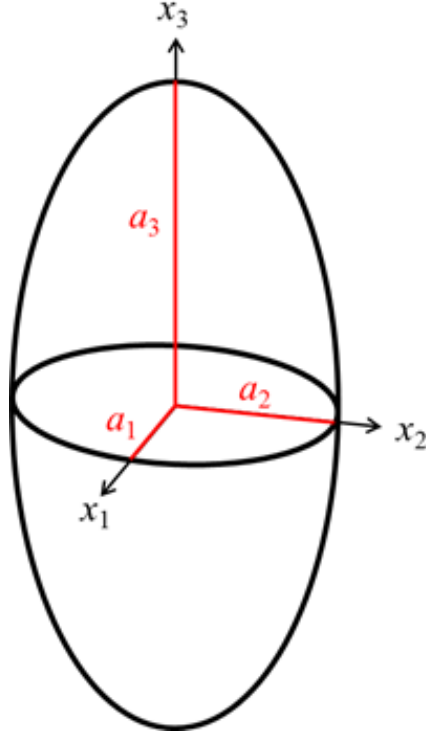


Fig. A.1 ellipsoidal inclusion.

$$\begin{aligned}
 S_{1111} &= S_{2222} = \frac{3}{8(1-\nu_0)} \frac{\alpha^2}{\alpha^2-1} + \frac{1}{4(1-\nu_0)} \left\{ 1-2\nu_0 - \frac{9}{4(\alpha^2-1)} \right\} g \\
 S_{3333} &= \frac{1}{2(1-\nu_0)} \left[1-2\nu_0 + \frac{3\alpha^2-1}{\alpha^2-1} - \left\{ 1-2\nu_0 + \frac{3\alpha^2}{\alpha^2-1} \right\} g \right] \\
 S_{1122} &= S_{2211} = \frac{1}{4(1-\nu_0)} \left[\frac{\alpha^2}{2(\alpha^2-1)} - \left\{ 1-2\nu_0 + \frac{3}{4(\alpha^2-1)} \right\} g \right] \\
 S_{1133} &= S_{2233} = -\frac{1}{2(1-\nu_0)} \frac{\alpha^2}{\alpha^2-1} + \frac{1}{4(1-\nu_0)} \left\{ \frac{3\alpha^2}{\alpha^2-1} - (1-2\nu_0) \right\} g \\
 S_{3311} &= S_{3322} = -\frac{1}{2(1-\nu_0)} \left\{ 1-2\nu_0 + \frac{1}{\alpha^2-1} \right\} + \frac{1}{2(1-\nu_0)} \left\{ 1-2\nu_0 + \frac{3}{2(\alpha^2-1)} \right\} g \\
 S_{2323} &= S_{3131} = \frac{1}{4(1-\nu_0)} \left[1-2\nu_0 - \frac{\alpha^2+1}{\alpha^2-1} - \frac{1}{2} \left\{ 1-2\nu_0 - \frac{3(\alpha^2+1)}{\alpha^2-1} \right\} g \right] \\
 S_{1212} &= \frac{1}{4(1-\nu_0)} \left[\frac{\alpha^2}{2(\alpha^2-1)} + \left\{ 1-2\nu_0 - \frac{3}{4(\alpha^2-1)} \right\} g \right]
 \end{aligned} \tag{A.10}$$

ここで、 $\alpha (= a_3/a_1)$ は介在物のアスペクト比であり、また、 g は偏長楕円体介在物 (prolate ellipsoidal inclusion, $a_1 = a_2 < a_3$) および偏平楕円体介在物 (oblate ellipsoidal inclusion, $a_1 = a_2 > a_3$) に対して次式で与えられる。

Appendix A eigen ひずみにより生じる変位と様々な形状の介在物に関する
Eshelby Tensor

$$g = \frac{\alpha}{(\alpha^2 - 1)^{3/2}} \left\{ \alpha(\alpha^2 - 1)^{1/2} - \cosh^{-1} \alpha \right\} \quad (\text{偏長楕円体介在物})$$

$$g = \frac{\alpha}{(1 - \alpha^2)^{3/2}} \left\{ \cos^{-1} \alpha - \alpha(1 - \alpha^2)^{1/2} \right\} \quad (\text{偏長楕円体介在物}) \quad (\text{A.11})$$

また、Fig.A.1 中の楕円体の軸長を任意に設定することで、球状および柱上介在物の Eshelby Tensor は以下の様に表すことが出来る[86,87].

- 球状介在物 ($a_1 = a_2 = a_3$)

$$S_{1111} = S_{2222} = S_{3333} = \frac{7 - 5\nu_0}{15(1 - \nu_0)}$$

$$S_{1122} = S_{2233} = \dots = S_{3322} = -\frac{1 - 5\nu_0}{15(1 - \nu_0)} \quad (\text{A.12})$$

$$S_{2323} = S_{3131} = S_{1212} = \frac{4 - 5\nu_0}{15(1 - \nu_0)}$$

else $S_{ijkl} = 0$

- 円形断面で x_3 軸方向を主軸とする柱状介在物 ($a_1 = a_2, a_3 \rightarrow \infty$)

$$S_{1111} = S_{2222} = \frac{5 - 4\nu_0}{8(1 - \nu_0)}$$

$$S_{3333} = 0$$

$$S_{1122} = S_{2211} = \frac{4\nu_0 - 1}{8(1 - \nu_0)}$$

$$S_{1133} = S_{2233} = \frac{\nu_0}{2(1 - \nu_0)} \quad (\text{A.13})$$

$$S_{3311} = S_{3322} = 0$$

$$S_{2323} = S_{3131} = \frac{1}{4}$$

$$S_{1212} = \frac{3 - 4\nu_0}{8(1 - \nu_0)}$$

Appendix B マトリックスの成分表記法

本節では、剛性テンソルの座標変換方法をまとめる。剛性テンソルは四階のテンソルであるが、計算の簡略化のためこれを以下のように縮約して 6×6 の行列で表す。なお通常の剛性マトリックスは対称行列になるが、Mori-Tanaka 理論による三相以上の全体剛性マトリックスは非対称となることが知られているため、 $c_{11} \sim c_{66}$ までの 12 個の成分を用いて表す。

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & & & \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & & & \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & & & \\ & & & c_{44} & & \\ & & & & c_{55} & \\ & & & & & c_{66} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_{1111} & D_{1122} & D_{1133} & & & \\ D_{2211} & D_{2222} & D_{2233} & & & \\ D_{3311} & D_{3322} & D_{3333} & & & \\ & & & 2D_{1212} & & \\ & & & & 2D_{2323} & \\ & & & & & 2D_{3131} \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

剛性テンソルの座標変換を行う場合は、テンソル本来の表記である $[3 \times 3]$, $[3 \times 3 \times 3 \times 3]$ などの形に直して座標変換を行う必要がある。剛性テンソルは $[6 \times 6]$ 表示になっている場合が多いので、回転テンソルをかけることができるように、まず $[3 \times 3 \times 3 \times 3]$ になおす。

表記方法を $[3 \times 3 \times 3 \times 3]$ に書き換えると回転テンソルをかけることができるようになる。4 階のテンソルの座標変換は以下のようなになる(ある角度における対角化を行っていることと等しい)。

$$\mathbf{D}' = \mathbf{R}^T \mathbf{R}^T \mathbf{D} \mathbf{R} \mathbf{R} \quad (\text{B.2})$$

ここで、 \mathbf{R}^T は \mathbf{R} の転置行列を意味する。 \mathbf{R} は正則行列なので \mathbf{R}^T は逆行列となる。これは

$$D_{ijkl} = D_{mnpq} \mathbf{R}_{mi} \mathbf{R}_{nj} \mathbf{R}_{pk} \mathbf{R}_{ql} \quad (\text{B.3})$$

と同値である。座標変換後、 $\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{D}\boldsymbol{\varepsilon}$ よりひずみと応力の関係を求めることができる。

続いて応力テンソル、ひずみテンソルを 4 階のテンソルに変換する方法について解説する。まず、先ほど述べた方法で応力テンソル、ひずみテンソルは $[3 \times 3]$ 表記に直して考える。

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{R} \boldsymbol{\sigma}' \mathbf{R}^T \quad (\text{B.4})$$

として、 $\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{D}\boldsymbol{\varepsilon}$ にあてはめ、 $\boldsymbol{\varepsilon}'$ を求める。その後

$$\boldsymbol{\varepsilon}' = \mathbf{R}^T \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{R} \quad (\text{B.5})$$

としてひずみを必要な座標系での値に直すことで、任意の座標系における剛性テンソルを考慮した計算が可能となる。

Appendix B マトリックスの成分表記法

最後に, 3 章で行った計算におけるオイラー角の座標変換(式 B.2 における \mathbf{RR}) を $[6 \times 6]$ マトリックス表記した場合の結果を以下に示す.

$$\begin{pmatrix} \cos \phi \cos \phi \cos \theta \cos \theta & \sin \phi \sin \phi \cos \theta \cos \theta & \sin \theta \sin \theta & -\sin \phi \sin 2\theta & -\cos \phi \sin 2\theta & \sin 2\phi \cos \theta \cos \theta \\ \sin \phi \sin \phi & \cos \phi \cos \phi & 0 & 0 & 0 & -\sin 2\phi \\ \cos \phi \cos \phi \sin \theta \sin \theta & \sin \phi \sin \phi \sin \theta \sin \theta & \cos \theta \cos \theta & \sin \phi \sin 2\theta & \cos \phi \sin 2\theta & \sin 2\phi \sin \theta \sin \theta \\ (-\sin 2\phi \sin \theta)/2 & (\sin 2\phi \sin \theta)/2 & 0 & \cos \phi \cos \theta & -\sin \phi \cos \theta & \cos 2\phi \sin \theta \\ (-\cos \phi \cos \phi \sin 2\theta)/2 & (-\sin \phi \sin \phi \sin 2\theta)/2 & (-\sin 2\theta)/2 & \sin \phi \cos 2\theta & \cos \phi \cos 2\theta & (\sin 2\phi \sin 2\theta)/2 \\ (-\sin 2\phi \cos \theta)/2 & (\sin 2\phi \cos \theta)/2 & 0 & -\cos \phi \sin \theta & \sin \phi \sin \theta & \cos 2\phi \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{B.7})$$

Appendix C 数値解析モデルに関する各種検証

本 Appendix では、配向カーボンナノチューブの数値解析モデルに関する妥当性の検証を行った。本文では、コンピューターの限界から数値解析モデルを実物モデルと比較して非常に小さなサイズで構築している。このような解析上の制限が各種力学特性に与える影響を考察することで、今後コンピューターの発達に伴い、本数値解析のようなモデル化の際により定量的な考察が可能になると思われる。具体的には、CNT の長さや配向が複合材料の弾性率が与える影響について考察を行う。また、樹脂単体の応力-ひずみ曲線についてもここで取り扱う。なお、本 Appendix では簡単のため CNT は 1 層のもののみ取り扱う。

1) 樹脂の応力-ひずみ曲線

第 6 章で示した損傷変数のパラメータを用いて、樹脂のみの場合の応力-ひずみ曲線の再現結果を Fig.C.1 に示す。弾性率はほぼ同じ 2.5 GPa であるものの、破断ひずみは実験結果より大きくなっている。しかし、このことが本複合材料の力学特性および応力-ひずみ曲線に及ぼす影響はほとんどないことは、6 章における界面すべりの考察からも明らかであるため、本論文ではこの樹脂物性を適用している。

2) CNT の長さに関する妥当性検証

本数値解析では、CNT の長さが 40 μm , 80 μm の場合に関する計算を行った(ただし、モデルの限界上 CNT の本数は 3 本となっている)。弾性率を算出する。体積含有率を同一とするため、横幅 1.5 μm , 縦幅を 42 μm (長さ) \cdot 84 μm として計算を行った。弾性率は、CNT の理想的な弾性率である $E_1 = 1000 \text{ GPa}$ としている。強度は $\sigma = 6 \text{ GPa}$ としている。その他の計算条件については第 6 章と同一である。

Fig.C.2(a), (b)に本複合材料モデルの応力-ひずみ曲線(a)および CNT の長さに対する弾性率依存性(b)を評価した結果を示す。これから、CNT の長さが倍になると、弾性率として約 12 %の上昇が見られる。これは、CNT が荷重を負担する領域が増えたためと思われる。従って第 6 章の数値解析における CNT の長さに関する数値計算の収束性はまだ改善の余地があると思われるが、CNT の本数が 3 本と数値解析上少なすぎる(80 μm の数値解析では CNT を 5 本配置できなかった)ため、本解析では CNT を配置できる本数が多くなる 40 μm のモデルを利用して解析を行った。

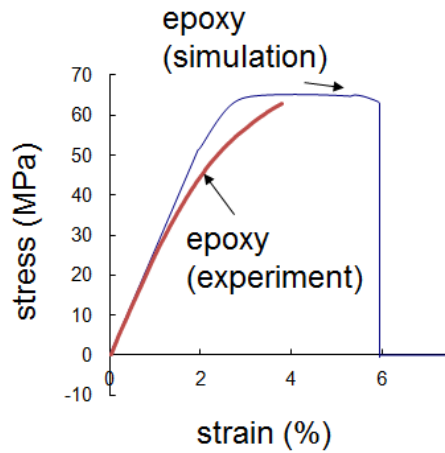


Fig.C.1 Stress-strain behavior of simulation model and experimental model. Young's modulus and Strength are approximately equal.

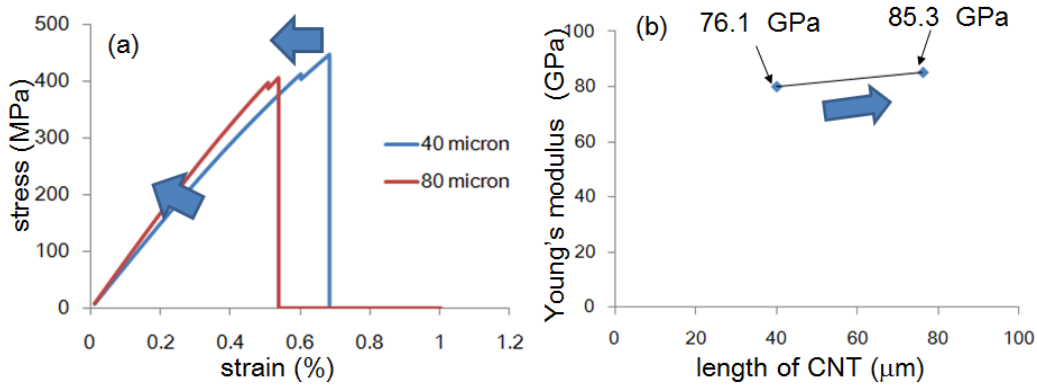


Fig.C.2 (a) Stress-strain behavior of (a) CNT length = 40 μm model and CNT length = 80 μm model, (b) Young's modulus comparison which depends on length of CNT.

3) CNT の配向に関する考察

最後に CNT の配向角を 90° とした計算を行った。横幅 $42 \mu\text{m}$ 、縦幅 $1.5 \mu\text{m}$ のモデル中に CNT を 3 本配置し、応力-ひずみ曲線を算出した。CNT の弾性率などは先述の値と同一である(ただし $E_2 = G_{12} = 9 \text{ GPa}$ としている)。

計算結果を Fig.C.3(a), (b)に示す。弾性率は約 2.8 GPa と、実験値より若干低い結果となった。これは、CNT の乱れた配向を考慮していないことが原因と思われる。また、 $G_{IC} = G_{IIC}$ と仮定して計算を行っているため、モード I の界面剥離が $\tau = 20 \text{ MPa}$ で発生し、ここから先は実験結果を再現できていないことがわかった。この原因としてはモデルのモード I における界面剥離の仮定以外に、実験

材料における CNT の配向に関する問題も絡むため、本論文ではこれ以上の追求は行わないこととする。

4) CNT の体積含有率依存性に関する考察

最後に、CNT の体積含有率依存性に関する計算を行った。CNT 長さを $40\ \mu\text{m}$ として 3 本配置し、 $V_f = 5, 10, 20\%$ (モデルの横幅をそれぞれ $3\ \mu\text{m}, 1.5\ \mu\text{m}, 0.75\ \mu\text{m}$ とした)、 $E_1 = 1000\ \text{GPa}$, 強度 $\sigma = 6\ \text{GPa}$ 条件下で計算を行った。

Fig.C.4 に CNT の体積含有率に対応した応力-ひずみ曲線を示す。体積含有率にほぼ比例して弾性率が向上している。また、破断ひずみもわずかであるが小さくなっていることがわかった。これは、第 3 章で得られたマクロ特性の結果とほぼ一致しており、妥当なものと考えられる。ただし弾性率の実験結果との一致に関しては本解析では検証していない。この領域に関する検証は第 6 章中の本文を参照されたい。

その他今回考察を行わなかったものとしては、解析結果のメッシュ依存性などに関する吟味などが挙げられる。これらの本数値解析モデルは、まだ改良の余地は多いものの、現象自体はある程度妥当なものであると考えてよいと思われる。

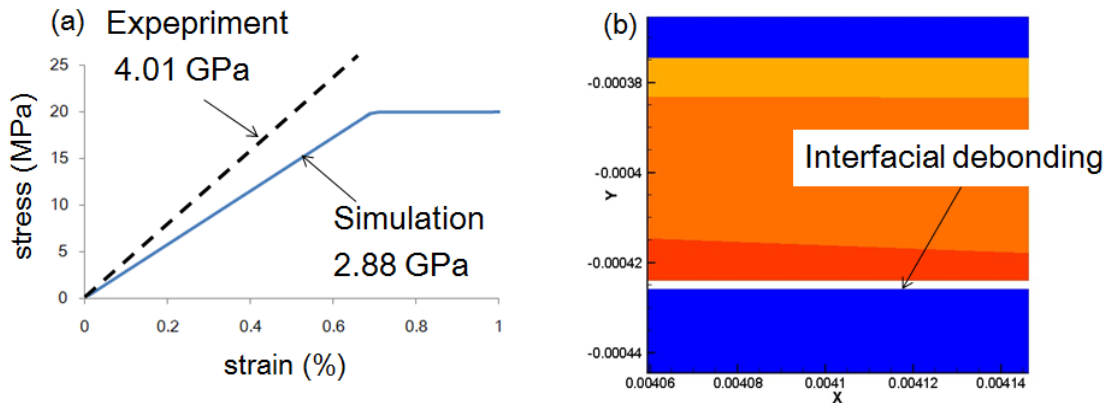


Fig.C.3 (a) stress-strain behavior of 90 degree composites and (b) Interfacial debonding (which occurred at strain = 0.7 %).

Appendix C 数値解析モデルに関する各種検証

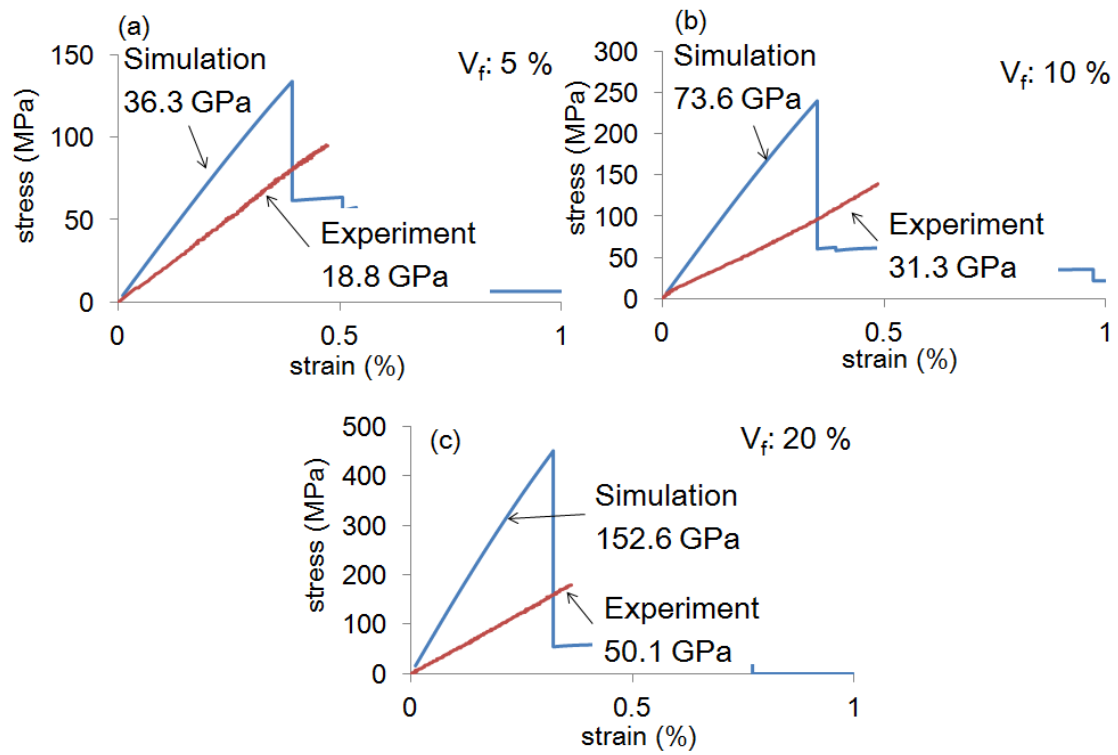


Fig.C.4 stress-strain behavior of (a) $V_f=5\%$ model, (b) $V_f=10\%$ model and (c) $V_f=20\%$ model.

Appendix D CNT の直径が複合材料の力学特性に与える影響

本 Appendix では、配向カーボンナノチューブの設計方針について更なる考察を行う。具体的には、CNT の直径が複合材料の弾性率が与える影響なかった CNT の直径依存性について考察を行う。配向カーボンナノチューブを用いた複合材料の設計指針について、CNT の直径を細くすることによって荷重伝達の効率を高め、弾性率を向上させることが提案されている[126]。本数値解析モデルを用いて、CNT の直径が複合材料の弾性率に及ぼす影響について解析する。

本数値解析では、CNT の直径を 30 ~ 60 nm の範囲で変化させ、弾性率を算出する。体積含有率を同一とするため、数値解析モデルの横幅を比例させて拡大・縮小させこの領域を保障した。そのほかの計算条件については第 6 章と同一である。

Fig.D.1(a)~(d)に本複合材料の応力-ひずみ曲線を、Table.D.1 に本複合材料の弾性率を示す。これから、CNT の直径が細くなるにつれ弾性率が向上していることがわかる。これは、CNT の直径が細くなったことによって、層間荷重伝達の効率が高まったことに起因すると思われる。すなわち、CNT の細径化は複合材料の設計指針として有用であると思われる。ただし、破断ひずみ・強度に関してはCNTの細径化に伴い若干低下する傾向が見られた(直径 30 nm のモデルに関してはモデルの制限上、途中までしか解析できなかった)。

本数値解析では CNT を 2 層としてモデル化しているため、さらに詳細な議論を行うには第 6 章でも指摘したとおり更なる層数の増加が必要だと考えられる。

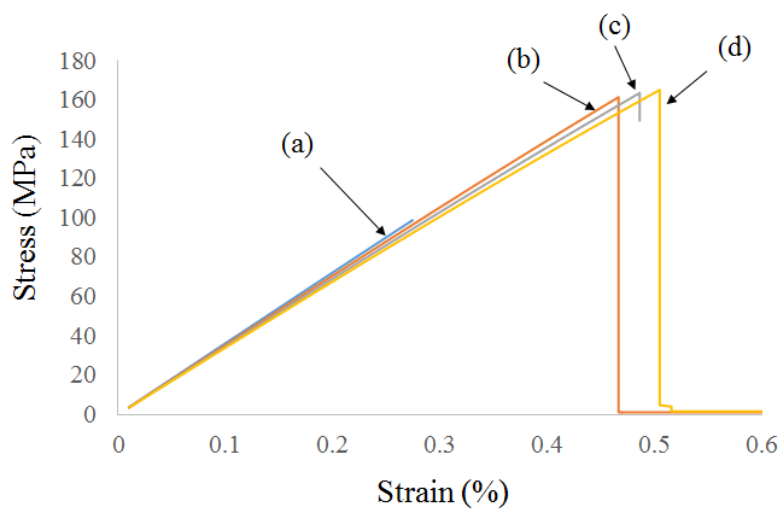


Fig.D.1 Stress-strain behavior of (a) CNT diameter = 30 nm model, (b) CNT diameter = 40 nm model, (c) CNT diameter = 50 nm model, (d) CNT diameter = 60 nm model.

Table.D.1 Young's modulus of composites that depend on diameter of CNT.

Diameter of CNT	30 nm	40 nm	50 nm	60 nm
Young's modulus of composites (GPa)	36.2	35.4	34.7	34.0

参考文献

- [1] 邊 吾一他, 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. 「NEDO プロジェクト 3」車体安全設計技術の開発. 日本複合材料学会誌, **33** 2 (2007). 41-47.
- [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] 炭素繊維協会 (<http://www.carbonfiber.gr.jp/tanso/use01.html>).
- [4] 三菱航空機株式会社, 第一回炭素繊維強化複合材関係技術開発事業評価検討会資料 5-1(2009).
- [5] D.ハル, T.W.クライン, 複合材料入門[改訂版], 培風館 (2003).
- [6] H. L. Cox, "The elasticity and strength of paper and other fibrous materials." Br J Appl Phys **3** (1952) 72-79.
- [7] H. Fukuda, K. Kawata, "ON YOUNG'S MODULUS OF SHORT FIBRE COMPOSITES". Fiber Science and Technology, **7** (1974), 207-222.
- [8] J. C. Halpin and J. L. Kardos, "The Halpin-Tsai equations: a review." Polym. Eng. Sci. **16** (1976) 344-52.
- [9] M-K Yeh, N-H Tai, J-H Liu, "Mechanical behavior of phenolic-based composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes", Carbon **44** (2006) 1-9.
- [10] 邊吾一, 濱田泰以, 八角恭介, 青木義男, 仲井朝美, 金炯秀, 杉本直, 陽玉球 「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 VI」, 日本複合材料学会誌, **33** 2 (2007), 41-47.
- [11] P. Feraboli, E. Peitso, F. Deleo, T. Cleveland, M. Graves and P. Stickler, *Proceedings of the 22th ASC Technical Conference*, (2007).
- [12] 河合知二. 「ナノテクノロジー入門」. 旺文社.(2002).
- [13] 高橋幸伯, 町田進, 角洋一. 「基礎材料力学」. 培風館. (1999).
- [14] K. Saminathan, P. Selvakumar, N. Bhatnager, "Fracture studies of polypropylene/nanoclay composite. Part II", Polymer testing, **27** 4 (2008), 453-458.
- [15] 岡本正巳「自動車へのナノコンポジットの適用」工業材料 2011年 11月号 (Vol.59 No.11)
- [16] E. T. Thostenson, C. Li, T. W. Chou. "Nanocomposites in context". Comp. Sci. Technol. **65** (2005) 491-516.
- [17] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. "C₆₀: Buckminsterfullerene" Nature, **318** (1985) 162.
- [18] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, "Solid C₆₀: a new form of carbon." Nature, **347** (1990), 354-358.

参考文献

- [19] S. Iijima, "Helical microtubelus of graphinic carbon", *Nature*, **354** (1991), 56-58.
- [20] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature*, **363** (1993), 603-605.
- [21] 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.
- [22] 斉藤弥八, 坂東俊二. 「カーボンナノチューブの基礎」, コロナ社. (1998).
- [23] 斉藤弥八, 「カーボンナノチューブの材料科学入門」, コロナ社. (2005).
- [24] F. Deng, T. Ogasawara, N. Takeda, "Tensile properties at different temperature and observation of micro deformation of carbon nanotubes-poly (ether ether ketone) Composites". *Comp. Sci. Technol.* **67** (2007) 2959-2964.
- [25] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes". *Nature*, **381** (1996) 678-680.
- [26] E. W. Wong, P. E. Sheeman, C. M. Lieber, "Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness f Nanorods and Nanotubes". *Science*, **277** (1997) 1971-1975.
- [27] J. Muster, M. Burghard, S. Roth, G. S. Duesburg, E. Hernandez, A. Rubio, "Scanning force microscopy characterization of individual carbon nanotubes on electrode arrays". *J. Vac. Sci. Tech. B.* **16** (1998) 2796-2801.
- [28] J. P. Salvetat, J. M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forro, W. Benoit, L. Auppiroli, "Mechanical properties if carbon nanotubes". *Appl, Phys, A* **69** (1999) 255-260.
- [29] P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, W. A. de Heer, "Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes". *Science*, **283** (1999) 1513-1516.
- [30] B. G. Demczyk, Y. M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, R. O. Ritchie, "Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes". *Mater. Sci. Eng, A* **334** (2002) 173-178.
- [31] Z. W. Pan, S. S. Xie, L. Lu, B. H. Chang, L. F. Sun, W. Y. Zhou, G. Wang, D. L. Zhang, "Tensile tests of ropes of very long aligned multiwall carbon nanotubes". *Appl, Phys. Lett*, **74** (1999) 3152-3154.
- [32] J. P. Lu, "Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes." *Physical Review Letters*, **79** (1997), 1297-1300.
- [33] J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate, H. J. Dai, "Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers". *Nature*, **395** (1998) 878.
- [34] T. W. Tombler, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. J. Dai, L. Liu, C. S. Jayanthi, M. Tang, S. Y. Wu, "Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation". *Nature* **405** (2000) 769-772.

- [35] J. P. Salvetat, G. Andrew, D. Briggs, J-M. Bonard, R. R. Bacsá, A. J. Kulik, T. Stockli, N. A. Burnham, L. Forro, “Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes”. *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999) 944-947.
- [36] D. A. Walters, L. M. Ericson, M. J. Casavant, J. Liu, D. T. Collbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, “Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes”. *Phys. Lett.*, **74** (1999) 3803-3805.
- [37] C. Y. Li, T. W. Chou. “A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes”. *Int. J. Solids. Struct.* **40** (2003) 2487–2499.
- [38] A. Krishnan, E. Dujardin, TW, Ebbesen, PN, Yianilos, MMJ. Treacy. “Young’s modulus of single-walled nanotubes”. *Phys. Rev. B.* **58** (1998) 14013-14019.
- [39] L. S. Schadler, S. C. Giannaris, P. M. Ajayan, “Load transfer in carbon nanotube epoxy composites”. *Appl. Phys. Lett.*, **73** 26 (1998), 3824-3828.
- [40] F. Deng, T. Ogasawara, N. Takeda, “Experimental Characterization of Poly (Ether Ether Ketone)/Multi-Wall Carbon Nanotube Composite”. *Key Engineering Materials*, **334-335** (2007), 721-724.
- [41] N. H. Tai, M. K. Yeh, J. H. Liu. “The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes”. *Carbon* **42** (2004) 2774-2777.
- [42] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, K. Schulte. “Carbon nanotube-reinforced epoxy composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content”. *Comp. Sci. Technol.* **64** (2004). 2363-2371.
- [43] T. Ogasawara, Y. Ishida, T. Ishikawa and R. Yokota. “Characterization of multi-walled carbon nanotube/phenylethynyl terminator polyimide composites”. *Composites Part A.* **35** (2004) 67-74.
- [44] Z. Jia, Z. Wang, C. Xu, J. Liang, B. Wei, D. Wu and S. Zhu. “Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composite.”, *Mater. Sci. Eng. A* **271** (1999), 395-400.
- [45] 横関智弘, 「ナノ粒子分散樹脂の粘度特性に関する簡易予測モデル」, *日本複合材料学会誌*, **37** 2 (2011), 58-62.
- [46] Q. Li, M. Zaiser, V. Koutsos, “Carbon nanotube/epoxy resin composites using a block copolymer as a dispersing agent”, *Phys. Status. Solidi, A* **201** 13 (2004), R89–91.
- [47] L. Kwon, H. Kim, “Comparison of the properties of waterborne polyurethane/multiwalled carbon nanotube and acid-treated multiwalled carbon nanotube composites prepared by in situ polymerization”, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **43** 17 (2005), 3973-3985.
- [48] P. C. Ma, J. K. Kim, B. Z. Tan, “Effect of silane functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites”, *Compos. Sci. Technol.*, **67** (2007), 2965-2972.

参考文献

- [49] R. Haggenueller, H. H. Gommans, A. G. Rinzler, J. E. Fischer, K. I. Winey, “Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods”, *Chem. Phys. Lett.* **330** (2000), 219-225.
- [50] E.T. Thostenson, T. W. Chou, “Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization”. *J. Phys. D.* **35** 16 (2002) L77–80.
- [51] P. E. Lopes, Ferrie van Hattum, Celeste M. C. Pereira, Paulo J. R. O.Nóvoa, S. Forero, F. Hepp, L. Pambaguian, “High CNT content composites with CNT Bucky paper and epoxy resin matrix: Impregnation behavior composite production and characterization”, *Compos. Sci. Technol*, **92** (2010), 1291–1298.
- [52] P. D. Bradford , X. Wang, H. Zhao, J. P. Maria, Q. Jia, Y. T. Zhu, “A novel approach to fabricate high volume fraction nanocomposites with long aligned carbon nanotubes.”, *Compos. Sci. Technol*, **70** (2010), 1980–1985.
- [53] D. Wang, P. Song, C. Liu, W. Wu, S. Fan, “Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes.” *Nanotechnology*, **19** (2008), 075609.
- [54] M. Zhang, K. R. Atkinson, R. H. Baughman, “Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology.” *Science*, **306** (2004), 1358.
- [55] M. Zhang, S. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, K. R. Atkinson, R.H. Baughman, “Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets.” *Science*, **309** (2005), 1215.
- [56] Q. F. Cheng, J. P. Wang, J. J. Wen, C. H. Liu, K. L. Jiang, Q. Q. Li, S.S. Fan, “Carbon nanotube/epoxy composites fabricated by resin transfer molding.” *Carbon*, **48** (2010), 260-266.
- [57] T. Ogasawara, S. Y. Moon, Y. Inoue, Y. Shimamura, “Mechanical properties of aligned multi-walled carbon nanotube/epoxy composites processed using hot-melt prepreg method.” *Compos. Sci. Technol.* **71** (2011), 1826–1833.
- [58] Sanvito S, Kwon YK, Tománek D, Lambert CJ. “Fractional quantum conductance in carbon nanotubes”. *Phys Rev Lett* **84** (2000) 1974–1977.
- [59] Frankland SJV, Caglar A, Brenner DW, Griebel M. “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.
- [60] Wong M, Parasothy M, Wu XJ, Ren Y, Li S, Liao K. “Physical interactions at carbon nanotube–polymer interface”. *Polymer* **44** (2003) 7757–7764.
- [61] Liao K, Li S. “Interfacial characteristics of a carbon nanotube–polystyrene composite system”. *Appl Phys Lett*, **79** (2001) 4225–4227.
- [62] Gao XL, Li K. “A shear–lag model for carbon nanotube-reinforced polymer

- Composites”. *Int J Solids Struct*, **42** (2005) 1649–1667.
- [63] Barber AH, Cohen SR, Wagner HD. “Measurement of carbon nanotube–polymer interfacial strength”. *Appl Phys Lett*, **82** (2003) 4140–4142.
- [64] Barber AH, Cohen SR, Kenig S, Wagner HD. “Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotubes pulled from a polymer matrix”. *Compos Sci Technol*, **64** (2004) 2283–2289.
- [65] Cooper CA, Cohen SR, Barber AH, Wagner HD. “Detachment of nanotubes from polymer matrix”. *Appl Phys Lett* **81** (2002) 3873–3875.
- [66] Ding W, Calabr L, Kohlhass KM, Chen X, Dikin DA, Ruoff RS. Modulus, “fracture strength, and brittle vs. plastic response of the shell of arc-grown multi-walled carbon nanotubes”. *Exp Mech.* **47** (2007) 25–36.
- [67] Wagner HD, Lourie O, Fledman Y, Tenne R. “Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix”. *Appl Phys Lett* **72** (1998) 188–190.
- [68] Roy D, Bhattacharyya S, Rachamim A, Plati A, Saboungi M-L. “Measurement interfacial shear strength in single wall carbon nanotubes reinforced composite using Raman spectroscopy”. *J Appl Phys* **107** (2010) 043501.
- [69] Deng F, Ogasawara T, Takeda N. “Pull-out testing for individual MWCNT and functionalized MWCNT”. In: *Proceedings US–Japan conference on composite materials; 2008 [CD-ROM]*.
- [70] T. Tsuda, T. Ogasawara, F. Deng, N. Takeda, “Direct measurements of interfacial shear strength of multi-walled carbon nanotube/PEEK composite using a nano-pullout method”. *Comp. Sci. Technol.* **71** (2011) 1295-1300.
- [71] 津田皓正, “カーボンナノチューブ含有複合材料の変形・界面強度測定およびそのモデル化”. 東京大学修士論文 (2010).
- [72] 仲本兼悟, “カーボンナノチューブ分散エポキシ樹脂複合材料の力学特性予測モデルの構築”. 青山学院大学卒業論文 (2011).
- [73] T. Ogasawara, T. Tsuda and N. Takeda, “Stress-strain behavior of multi-walled carbon nanotube/ PEEK composites”, *Compos. Sci. Technol.* **71** (2011), 73–78.
- [74] Y. Inoue, K. Kakihata, Y. Hirono, T. Horie, A. Ishida and H. Mimura, “One-step grown aligned bulk carbon nanotubes by chloride mediated chemical vapor deposition. “ *Appl. Phys. Lett.* **92** 21 (2008) 213113.
- [75] Y. Inoue, Y. Suzuki, Y. Minami, J. Muramatsu, Y. Shimamura, K. Suzuki, A. Ghemes, M. Okada, S. Sakakibara, H. Mimura, and K. Naito, “Anisotropic carbon nanotube papers fabricated from multiwalled carbon nanotube webs.” *Carbon* **49** 7 (2011) 2437–2443.
- [76] 仲本兼悟, “配向CNT/エポキシ複合材料の創出および力学特性に及ぼす織

参考文献

- 維体積率・配向分布の影響.” 青山学院大学修士論文 (2013).
- [77] P. Zhao, A. Kumamoto, S. Kim, X. Chena B. Hou, S. Chiashi, E. Einarsson, Y. Ikuhara, S. Maruyama, “Self-Limiting Chemical Vapor Deposition Growth of Monolayer Graphene from Ethanol”. *J. of Phys. Chem. C.* submitted (2013).
- [78] A. Allaoui, S. Bai, H. M. Cheng, J. B. Bai, “Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite.” *Compos. Sci. Technol.* **62** (2002) 1993–1998.
- [79] S. Webster, J. Maultzsch, C. Thomsen, J. Liu, R. Czerw, M. Terrones, F. Adar, C. John, A. Whitley, D. L. Carroll, “Raman characterization of Nitrogen doped multiwalled carbon nanotubes.” *Proceeding of Mat. Res. Soc. Symp.* **772** (2003) M7.8.1.
- [80] サイエンスグラフィック社HP. (www.s-graphics.co.jp/nanoelectric/kaitai/nanotube/properties2.htm)
- [81] K. Nakamoto, T. Ogasawara, T. Tsuda, Y. Shimamura, Y. Inoue, T. Ogawa, “Mechanical Properties of Composite Laminates Fabricated from Aligned Multi-Walled CNT/Epoxy Prepreg”. *Proceedings of 12th Japan International SAMPE Symposium and Exhibition (JISSE-12), SAMPE Japan, (Tokyo) CD-ROM, NAN-1* (2011).
- [82] 花光悟, “配向カーボンナノチューブ/エポキシ樹脂複合材料積層板の試作と力学特性”. 青山学院大学卒業論文 (2013).
- [83] 鄧飛, “CNT含有ナノ複合材料における界面接着性および変形メカニズムに関する研究”. 東京大学博士論文 (2008).
- [84] 小倉利之, “カーボンナノチューブ含有樹脂の引張特性及びガス透過特性”. 東京大学修士論文 (2004).
- [85] 小野 裕, 青木隆平, 小笠原俊夫, “カーボンナノチューブ複合材料における剛性低下要因の理論的評価”. *日本複合材料学会誌*, **34**, 3 (2008) 109-117.
- [86] 小野 裕, “カーボンナノチューブ複合材料における剛性低下要因の評価”. 東京大学修士論文 (2007).
- [87] T. Mura, “*Micromechanics of Defects in solid*”, Martinus Nijhoff (1982).
- [88] 東郷敬一郎, “材料強度解析学 –基礎から複合材料の強度解析まで–”. 内田老鶴圃 (2004)
- [89] 村外志夫, 森勉, “マイクロメカニクス-転位と介在物”, 培風館 (1976).
- [90] J. D. Eshelby, “The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion”, *Proceeding of the Royal Society, A* **241** (1957), 376-396.
- [91] K. Q. Xiao, L. C. Zhang and I. Zarudi, “Mechanical and rheological properties of carbon nanotube-reinforced polyethylene composites”, *Compos. Sci. Technol.* **67** (2007), 177-182.
- [92] T. Mori and K. Tanaka, “Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions”, *Acta. Metallurgica.* **21** (1973), 571-574.

- [93] F. T. Fisher, R. D. Bradshaw, L. C. Brinson, “Fiber waviness in nanotube-reinforced polymer composites – I: Modulus predictions using effective nanotube properties.” *Compos. Sci. Technol.* **63** (2003), 1689–1703.
- [94] L. H. Shao, R. Y. Luo, S. L. Bai, J. Wang, “Prediction of effective moduli of carbon nanotube-reinforced composites with waviness and debonding.” *Compos. Sci. Technol.* **87** (2009), 274–281.
- [95] 仲本兼悟, 小笠原俊夫, 小川武史, 津田皓正, 島村佳伸, 井上翼, “配向カーボンナノチューブ/エポキシ複合材料の力学特性に及ぼす配向分布・うねりの影響”. 第37回複合材料シンポジウム (名古屋) pp. 59-60 (2012).
- [96] T. Ogasawara, “Processing and properties of aligned carbon nanotube/polymer matrix composites.” UK-Japan Workshop on Composites (Univ. of Bristol) (2013).
- [97] W. A. Curtin, “Theory of Mechanical Properties of Ceramic-Matrix Composites.” *Journal of the American Ceramic Society* **74**, (1991), 2837–2845.
- [98] 東陽テクニカHP. (www.toyo.co.jp/spm/sem_auriga.htm)
- [99] H. Nishijima, S. Kamo, S. Akita, Y. Nakayama, “Carbon-nanotube tips for scanning probe microscopy: preparation by a controlled process and observation of deoxyribonucleic acid”. *Appl Phys Lett.* **74** (1999) 4061-4063.
- [100] M. Nishio, S. Sawara, S. Akita, Y. Nakayama, “Density of electron-beam-induced amorphous carbon deposits”. *J Vac Sci Technol B.* **23** (2005) 1975-1979.
- [101] 仲本兼悟, “カーボンナノチューブ分散エポキシ樹脂複合材料の力学特性予測モデルの構築”. 青山学院大学卒業論文 (2011).
- [102] T. Tsuda, T. Ogasawara, N. Takeda, “INTERFACIAL SHEAR STRENGTH OF MWNT / EPOXY COMPOSITES AND COMPARISON WITH MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION”. The 18th International Conference on Composite Materials (ICCM-18, Jeju, Korea). F-25-4-AF1210 (2011-8).
- [103] 結城良治, “界面の力学”. 培風館. (1993).
- [104] Z. Li, W. Lin, K. S. Moon, S. J. Wilkins, Y. Yao, K. Watkins, L. Morato, C. Wong, “Metal catalyst residues in carbon nanotubes decrease the thermal stability of carbon nanotube/silicone composites”. *Carbon* **49** (2011) 4138-4148.
- [105] M.F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, R. S. Ruoff, “Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load”. *Science* **287** (5453) (2000) 637–640.
- [106] J. Cumings, A. Zettl, “Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon nanotubes”. *Science* **289** (5479) (2000) 602–604.
- [107] R. S. Ruoff, D. Qian, W. Liu, “Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements”. *C. R. Physique* **4** (2003) 993-1008.

参考文献

- [108] S. Cui, I. A. Kinloch, R. J. Young, L. Noe', M. Monthieux, "The Effect of Stress Transfer Within Double-Walled Carbon Nanotubes Upon Their Ability to Reinforce Composites". *Adv. Mater.* **21** (2009) 3591-3595.
- [109] G. Yamamoto, K. Shirasu, T. Hashida, T. Takagi, J. W. Suk, J. An, R. D. Piner, R. S. Ruoff, "Nanotube fracture during the failure of carbon nanotube/alumina composites". *CARBON* **49** (2011) 3709-3716.
- [110] 邊 吾一, 石川 隆司, "先進複合材料工学". 培風館 (2005).
- [111] W. A. Curtin, "Ultimate strengths of fibre-reinforced ceramics and metals". *Composites*, **24** (1993) 98-102.
- [112] 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". 東京大学博士論文 (2008).
- [113] 西川雅章, 岡部朋永, 武田展雄, "短繊維強化プラスチックの破壊モードに及ぼす材料微視構造の影響". 日本機械学会論文集A編, 第75巻, 第751号, (2009) pp. 287-295.
- [114] D. S. Dugdale, "Yielding of steel sheets containing slits". *J. of the Mech and Phys of Solids.* **8** (1960) 100-104.
- [115] V. Tvergaard, J. W. Hutchinson, "The influence of plasticity on mixed mode interface toughness". *J of Solids and Struc.* **33** (1996) 2899-2938.
- [116] 小林誠一, 富井大介, 志澤一之, "クレイズの進展・消滅を考慮したポリマの破断予測モデルおよび大変形シミュレーション". 日本機械学会論文集A 編, **70**, (2004) 810-817.
- [117] W. A. Curtin, "Tensile strength of fiber-reinforced composites: III. Beyond the traditional Weibull model for fiber strength". *J. of Comp. Mater.* **34**, (2000) 1301-1332.
- [118] T. Okabe, N. Takeda, "Size effect on tensile strength of unidirectional CFRP composites - experiment and simulation". *Comp. Sci. Technol.* **62**, (2002) 2053-2064.
- [119] Y. Yamada, N. Yoshimura, T. Sakurai, "Plastic stress-strain matrix and its application for the solution of elastic-plastic problems by the finite element method". *Inter. J. of Mech. Sci.* **10**, (1968), 343-354.
- [120] K. Goda, "The role of interfacial debonding in increasing the strength and reliability of unidirectional fibrous composites," *Comp. Sci. Technol.* **59**, (1999) 1871-1879.
- [121] K. Matous, P.H. Geubelle, "Multiscale modeling of particle debonding in reinforced elastomers subjected to finite deformations". *Inter. J. for Numer. Methods in Eng.* **65** (2006) 190-223.
- [122] H. M. Inglis, P. H. Geubelle, K. Matous, H. Tan, Y. Huang, "Cohesive modeling of dewetting in particulate composites: micromechanics vs. multiscale finite element

参考文献

analysis”. *Mech. of Mater.* **39** (2007) 580-595.

[123] K. Matous, H.M. Inglis, X. Gu, D. Ryppl, T.L. Jackson, P.H. Geubelle, “Multiscale modeling of solid propellants: From particle packing to failure,” *Comp. Sci. Technol.* **67** (2007) 1694-1708.

[124] 谷口健男, “FEM のための要素自動分割—デローニー三角分割法の利用”. 森北出版, (1992).

[125] 山本剛, 白須圭一, 大森守, 高木敏行, 橋田俊之, “無加圧焼成法により作製したカーボンナノチューブ/ アルミナ複合材料の機械的特性に関する研究”. 第2回日本複合材料合同会議 (東京, 2011-3, 震災のため中止) 1d07.

[126] 島村佳伸, 石原幹久, 東郷敬一郎, 藤井朋之, 井上翼 “カーボンナノチューブ紡績糸をプリフォームとしたエポキシ基複合材料の引張特性”. 第3回日本複合材料合同会議 (京都, 2012-3) p446-449.

本論文に関する研究発表リスト

公刊論文

1. Toshio Ogasawara, Terumasa Tsuda, Nobuo Takeda, “Stress–strain behavior of multi-walled carbon nanotube/PEEK composites”, Composites Science and Technology, **71** (2011) 73–78.
2. Terumasa Tsuda, Toshio Ogasawara, Fei Deng, Nobuo Takeda, “Direct measurements of interfacial shear strength of multi-walled carbon nanotube/PEEK composite using a nano-pullout method”, Composites Science and Technology, **71** (2011) 1295–1300.
3. Terumasa Tsuda, Toshio Ogasawara, Sook-young Moon, Kengo Nakamoto, Nobuo Takeda, Yoshinobu Shimamura, Yoku Inoue, “Nanoscopic observations for evaluating the failure process of aligned multi-walled carbon nanotube / epoxy composites”, Composites Science and Technology, 印刷公表の予定.

著者の研究発表

1. 第 35 回複合材料シンポジウム (広島)
カーボンナノチューブ含有複合材料の変形・界面強度測定とそのモデル化
(津田皓正, 小笠原俊夫, 吉村彰記, 武田展雄), pp.57-58. (2010 年 10 月)
2. 第 19 回界面シンポジウム (京都)
カーボンナノチューブ/PEEK 複合材料の界面強度特性と理論計算
(津田皓正, 小笠原俊夫, 武田展雄), O-9. (2010 年 10 月)
3. The 18th International Conference on Composite Materials (ICCM-18, Jeju, Korea)
INTERFACIAL SHEAR STRENGTH OF MWNT / EPOXY COMPOSITES
AND COMPARISON WITH MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION
(Terumasa Tsuda, Toshio Ogasawara, Nobuo Takeda), F-25-4-AF1210 (2011 年 8 月)
4. 第 36 回複合材料シンポジウム (仙台)
一方向配向カーボンナノチューブ含有複合材料の破壊進展観察および荷重伝達機構のモデル化
(津田皓正, 小笠原俊夫, 西川雅章, 仲本兼悟, 井上翼, 島村佳伸, 武田展雄), pp.13-14. (2011 年 10 月)
5. 12th Japan International SAMPE Symposium and Exhibition (Tokyo)

本論文に関係する研究発表リスト

- Numerical simulation for tensile tests of aligned multi-wall carbon nanotube / epoxy composites processed using a hot-melt prepreg method
(Terumasa Tsuda, Toshio Ogasawara, Masaaki Nishikawa, Kengo Nakamoto, Yoku Inoue, Yoshinobu Shimamura, Nobuo Takeda), NAN-4. (2011年11月)
6. Interface 21th (Kyoto)
Numerical simulation for tensile tests and microscopic fracture process of aligned multi-wall carbon nanotube / epoxy composites
(Terumasa Tsuda, Masaaki Nishikawa, Toshio Ogasawara, Kengo Nakamoto, Yoshinobu Shimamura, Yoku Inoue, Nobuo Takeda), OR-39. (2012年8月)
7. 第37回複合材料シンポジウム (名古屋)
一方向配向 CNT 含有複合材料のマイクロ破壊観察および破壊機構のモデル化
(津田皓正, 小笠原俊夫, 西川雅章, 仲本兼悟, 島村佳伸, 井上翼, 武田展雄), pp121-122. (2012年10月)
8. 第4回日本複合材料合同会議 (東京)
一方向配向 Aligned CNT sheet 含有複合材料の破壊進展に関する実験的評価
(津田皓正, 小笠原俊夫, 文淑英, 仲本兼悟, 島村佳伸, 井上翼, 武田展雄) 2A03. (2013年3月)
9. The 19th International Conference on Composite Materials (ICCM-19, Montreal, Canada)
MICROSCOPIC PROPERTIES AND NUMERICAL SIMULATION OF
ALIGNED CNT SHEET COMPOSITES
(Terumasa Tsuda, Toshio Ogasawara, Moon-Sook Young, Masaaki Nishikawa, Kengo Nakamoto, Yoshinobu Shimamura, Yoku Inoue, Nobuo Takeda),
(2013年8月)

本研究に関連する研究発表

1. 第36回複合材料シンポジウム (仙台)
高いCNT体積含有率を有するCNT/エポキシ複合材料の試作および力学特性評価 (仲本兼悟, 小笠原俊夫, 津田皓正, 島村佳伸, 井上翼, 小川武史), 第36回複合材料シンポジウム講演論文集, pp.17-18 (2011年10月).
2. 12th Japan International SAMPE Symposium and Exhibition (Tokyo)
Mechanical Properties of Composite Laminates Fabricated from Aligned Multi-Walled CNT/Epoxy Prepreg, (K. Nakamoto, T. Ogasawara, T. Tsuda, Y. Shimamura, Y. Inoue and T. Ogawa), Proceedings of 12th Japan International

本論文に関する研究発表リスト

- SAMPE Symposium and Exhibition (JISSE-12), SAMPE Japan, CD-ROM, NAN-1 (2011年11月)
3. 第3回日本複合材料合同会議（京都）
配向カーボンナノチューブ含有複合材料の試作および力学特性評価（仲本兼悟，小笠原俊夫，小川武史，津田皓正，島村佳伸，井上翼），JCCM-3 講演論文集，pp.442-445 (2012年3月).
 4. 第3回日本複合材料合同会議（京都）
CNT分散樹脂を母材とするCFRPの試作と評価（佐原直哉，小笠原俊夫，仲本兼悟，小川武史，津田皓正，井上翼，島村佳伸），JCCM-3 講演論文集，pp.450-453 (2012年3月).
 5. 第37回複合材料シンポジウム（名古屋）
配向カーボンナノチューブ/エポキシ複合材料の力学特性に及ぼす配向分布・うねりの影響（仲本兼悟，小笠原俊夫，小川武史，津田皓正，島村佳伸，井上翼），第37回複合材料シンポジウム講演論文集，pp. 59-60 (2012年10月).

本論文に関する予稿

1. 第2回日本複合材料合同会議（東京）（東京，東日本大震災のため講演中止）
カーボンナノチューブ/PEEK 複合材料の界面強度計算と実験結果との比較
および表面修飾効果(津田皓正，小笠原俊夫，武田展雄)，2d02 (2011年3月)

受賞

1. 第35回複合材料シンポジウム（広島）優秀学生賞
カーボンナノチューブ含有複合材料の変形・界面強度測定とそのモデル化
(津田皓正，小笠原俊夫，吉村彰記，武田展雄)，(2010年10月)
2. 第4回日本複合材料合同会議（東京）優秀講演賞
一方向配向 Aligned CNT sheet 含有複合材料の破壊進展に関する実験的評価
(津田皓正，小笠原俊夫，文淑英，仲本兼悟，島村佳伸，井上翼，武田展雄)，
(2013年3月)

謝辞

本研究を遂行するにあたり、数多くの方々のご協力とご指導をいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

武田展雄 教授にはこのようなすばらしく前進的なテーマを与えてくださり、ご指導、ご教授いただきました。また、小笠原俊夫 客員教授(JAXA)には連携大学院生としてご指導いただき、また JAXA の装置を用意していただき、使用させていただけるなど、本研究を遂行できる環境を用意していただきました。心より御礼申し上げます。本研究の遂行における必要な情報やご相談などに親切に乗っていただき、貴重なご助言をいただきました。大変お世話になり、深く感謝の意を表します。

研究室では、水口周 助教、伊藤悠策 PD、灘部岳晃 博士課程には解析・実験に関してご相談に乗っていただき、本研究の方向性について有意義な議論となりました。ここに深い感謝の意を表します。また、Park Sung Chul 博士課程、Siivola Juho 君は研究のモチベーションとなる言葉をいただき、心の支えとなりました。大変ありがとうございました。また、高垣和規君をはじめとする修士以下の方々に関しても感謝の意を述べたいと思います。

また、本研究を行うための基礎的な実験技術を惜しげもなく提供して下さった鄧飛 研究員(University of Delaware, 武田研究室 OB)には、本研究の実験遂行技術や私のわがままを受け入れて大学の設備を提供していただけるなど、大変親切にさせていただきました。ここに心より感謝の意を述べさせていただきます。

西川雅章 准教授(京都大学, 武田研究室 OB)には、本研究で行った損傷進展の数値解析の技術と解析手法についてご提供・ご指導いただき、また必要に応じて長期出張にも対応いただけるなど、解析方面に関して親切なご教授をいただきました。おかげで、このような形に纏め上げることができ、感謝の意を述べさせていただきます。

本研究は、井上翼 准教授(静岡大学)のもと、科学技術振興機構 先端的低炭素化技術開発 (JST-ALCA)のプロジェクトとして 2012 年度より採用されたものの一部を遂行したもので、かつ本研究は 2012 年 4 月から日本学術振興会(JSPS)の特別研究員 DC2 として採択された課題であり、日本学術振興会に関しては、研究奨励金の援助をいただいております。これらの援助は、本研究を遂行する上では必要不可欠のものであります。ここに感謝の意を表したいと思います。

ALCA プロジェクトの遂行に関しては、井上翼 准教授のほかに、材料提供から研究に関する議論までご指導いただきました島村佳伸 准教授(静岡大学)、

矢代茂樹 准教授(静岡大学), 内藤公喜 研究員(NIMS), 文淑英 研究員(JAXA), 後藤健 客員准教授(JAXA), 中西太宇人 研究員(JNC チッソ), 中野貴之 講師(静岡大学), 山本剛 助教(東北大学)を中心とした方々に心より感謝の意を述べさせていただきます。また, ALCA に採択される前に材料の提供をいただきました森澤直樹君, 石原幹久君(静岡大学 OB), 大島かほりさん, 鈴木聡君(静岡大学)に感謝いたします。

また, JAXA における実験的な研究の遂行に関しましては, 青山学院大学の方々のご協力の下行いました。私との連携を許可していただいた小川武史 教授(青山学院大学)には深く感謝いたします。そして私の研究遂行に多大なる協力をいただきました仲本兼悟君, 佐原直哉君(青山学院大学 OB), 塩田一馬君, 花光悟君(青山学院大学)には改めて感謝の意を述べさせていただきます。特に第3章までの実験的な結果に関しましては, 彼らとの協力関係が無ければ遂行不可能なものでありました。大変感謝いたしております。

最後に, 本研究を成し遂げる上で多大な援助とご支持をいただいた親族や友人に心より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。このような研究を遂行させていただくために, 博士課程への進学を希望した私のわがまを受け入れてくださった両親に深い感謝の意を表しつつ, 謝辞の終わりしたいと思います。本当にありがとうございました。

2013年9月
津田皓正