

# 論文内容の要旨

## 論文題目 カーボンナノチューブ含有ナノ複合材料における界面接着特性および変形メカニズムに関する研究

氏名 鄧 飛

### 1. 緒言

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube, CNT) は優れた力学、電気伝導および熱伝導特性を持ち、多岐にわたる応用が期待されている。航空宇宙分野においては、樹脂の補強材として用いたナノ複合材料に関する研究が盛んに行われている。

しかし、実際に作製した CNT 含有複合材料の力学特性は、期待値よりはるかに小さい。その原因には、樹脂中における CNT の均一分散、配向制御および良好な界面接着、などが不十分であることが挙げられる。これら課題の中で最も重要かつ困難な課題が界面接着である。界面はナノメートルオーダーであり、かつ複合材料内部に存在するため、実験的な研究は非常に困難である。

本研究ではこれまで研究がほとんど行われなかった熱可塑性樹脂、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) に CNT を分散したナノ複合材料を研究対象とした。複合材料のマクロ的な力学および動的粘弾性について評価を行った。樹脂中における CNT の分散状態を直接的かつ容易に評価できるフォーカスイオンビーム (FIB) 法を開発し、評価を行った。CNT と樹脂の界面強度を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 内で実験的に直接測定する手法を開発し、界面強度を求め、また、複合材料の引張り試験を透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) 内で行い、複合材料中における CNT の補強メカニズムを解明することを目的とする。

## 2. 実験方法

### 2.1 材料

本実験で用いた CNTs は、CVD 法によって作製された MWNTs であり、その直径は 20~100 nm、長さ数百  $\mu\text{m}$  である。樹脂は熱可塑性樹脂のポリエーテルエーテルケトン、PEEK (PEEK151G、Viktrex) を用いた。用いた複合材料は、樹脂と MWNTs を機械的に混ぜたのち射出成形によって得た。

### 2.2 引張り試験、動的粘弾性特性測定

引張り試験は、室温や高温(100 °C と 200 °C)で油圧万能引っ張り実験機によって行った。動的粘弾性特性は DMA 測定を行った。

### 2.3 集束イオンビーム法

本研究で使用した FIB は、イオン源にガリウムイオン ( $\text{Ga}^+$ )を用いた JEOL の 9320 型である。引っ張り試験用の試料片をファインカッターで数ミリに切り出したのち、FIB の試料ステージにカーボンテープで固定した。FIB 観察の条件は、加速電圧 30 kV、イオンビーム径 30 nm、ビーム電流 100 pA である。FIB で観察した CNT の分布や配向状態の妥当性を確認するため、試料の内部情報が得られる TEM 観察を行った。その観察用試料は、FIB によって H-bar 法で作製した。

### 2.3 SEM 内単一 CNT Pullout 試験

単一 CNT Pullout 試験は SEM 内で行った。試料室には独立した二つのステージが土台に固定してあり、この土台は SEM のステージであり、 $X$ と  $Y$ 方向に可動である。土台上の一方に、DC モータによって粗動移動用の  $X$ と  $Y$ ステージおよび piezo 素子によって微動を制御する  $X$ ステージが固定してある。土台のもう一方には同じく DC モータと piezo 素子で駆動する  $Z$ ステージがある。piezo 素子駆動の  $X$ ステージの先端に、原子間力顕微鏡で力を検出するために用いられるシリコンのカンチレバーを固定してある。これは、単一の CNT を樹脂から Pullout する力を検出するためである。このカンチレバーの対抗側の piezo  $Z$ ステージには複合材を固定している。正確な界面強度を測定するため、三種類の手法を用いて測定を行った。 $Z$ ステージの複合材料は、引張り破断後 (手法 A)、TEM 内引張り試験破断後 (手法 B) および界面ダメージ回復させた試料 (手法 C) を用いた。CNT Pullout の試験を以下の手順に従って行った。

1. ナノ複合材料の引張り破断後の断面表面には CNT が露出することが知られている。カンチレバーを複合材料に近づけ、複合材料表面に露出している一本の CNT をカンチレバーの先端に乗せる (接触)。
2. 次に、電子線蒸着法 (Electron Beam Induced Deposition, EBID) を用いて、SEM 内に残留しているガス (多くは炭化水素) を CNT とカンチレバーが接触している領域に蒸着して固定する。具体的には、固定したい領域に、20 kv に加速された電子線を 20 分程度照射する。その結果、SEM 試料室内の残留炭化水素に電子線が照射されると、分解し炭素膜を形成する、これによって CNT とカンチレバーの先端は“テープ”で固定したようになる。この炭素膜の接着力は、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、少なくとも  $\sim\mu\text{N}$  の圧縮や引張り力では外れないことが AFM 測定によって確かめられている。
3. 最後に、CNT を複合材中から引き抜く方向へカンチレバーを変位させる。カンチレバーの先端に力が与えられると全体が曲がり、その力は CNT へ伝達される。CNT と樹脂界面の臨界せん断力 (IFSS) 以上の応力が界面に与えられると、CNT は複合材料中から引き抜かれる。この過程における Pullout 力の検出は以下のフックの法則より見積もることができる。 $F=k \cdot \Delta x$  (ここにおける  $F$  は、CNT の引張り力であり、 $k$  はカンチレバーの弾性乗数、 $\Delta x$  はカ

ンチレバーのたわみ量である)。Pullout 力、 $F$  を CNT の埋め込み面積、 $S_{\text{emb}}$  で割れば、CNT と樹脂の界面強度、 $\tau$  が得られる。つまり、 $\tau = F_{\text{pullout}}/S_{\text{emb}}$ 、 $S_{\text{emb}}=2r\pi L_{\text{emb}}$  は樹脂中における CNT の埋め込み面積であり、 $r$  は CNT の半径であり、 $L_{\text{emb}}$  は CNT の埋め込み長である。カンチレバーのたわみ量、 $\Delta x$ 、CNT の半径、 $r$  および埋め込み長、 $L$  はすべて電子顕微鏡の解析から見積もる。

#### 2.4 TEM 内引張試験

TEM (JEM-2100F) 内引張実験には接合ホルダ (EM-Z0073T) を用いた。このホルダの試料固定領域には独立した可動と固定ステージがある。可動側はピエゾ素子とマイクロモータがつながっているため三次元に粗動と微動が可動である。可動側と固定側の間に試料片を固定することで引張り試験を行う。

### 3. 結果と考察

樹脂中における CNT の分散や配向評価方法として、これまでの評価方法は、間接的でありながら非常に高度な試料作製技術や解析知識を要した。本研究ではそれに比べ、直接的かつ簡易な FIB 観察法を提案した。複合材料を構成している材料、樹脂と CNT のミリング率が異なることを利用して、イオンビームを試料表面に連続照射することにより、ミリング率の高い樹脂が優先的に削られ、CNT が露出する原理である。本研究では二種類の樹脂、PEEK と PC について評価を行った。PEEK/CNT 複合材料について、射出成形法で作製した引っ張り試験片の表面を観察した。CNT 充填重量分率 6.5% および 15% の材料を観察し、照射時間 70 s 程度で完全に CNT の分散や配向状況がわかった。

引っ張り実験における複合材料の弾性率  $E$  は 0.1~0.3% のひずみ範囲で算出した値である。MWNTs 添加量の増加とともに、複合材料の弾性率や最大応力は増加した。室温において、MWNTs 添加量 15 wt% の弾性率および最大応力は純 PEEK に比べ、それぞれ 89% および 19% 増加し、100°C においては、それぞれ 70% および 13% 増加した。また、200°C では、それぞれ 163% および 42% 増加した。よって、MWNT の補強効果は室温にのみならず、高温領域においても確認された。しかしながら、これらの力学特性の向上は理論式で予測する値よりも十分小さいことがわかった。よって、荷重は有効的に CNT へ伝達されていないことを示唆している。

そこで、複合材料中における荷重伝達を理解するために、TEM 内におけるナノ複合材料の引っ張り試験を行いながら、CNT と界面の変形挙動を観察した。PEEK/CNT 複合材料に 0% から 8% までのひずみ与えたとき、その中ある CNT は無ひずみのときと比べてほとんど変化が見られなかった。また、引っ張り破断後の複合材料の端部には、樹脂から Pullout した CNT が観察された。これらの CNT [は、樹脂から Pullout したものと、CNT の内層から Pullout したものがあることがわかった。この内層の Pullout 現象は、MWNT を樹脂の補強材として用いるとき、例えば界面が完全に接着していても、CNT において荷重を負担するのは表面層、或いは表面から数層程度であることを意味している。また、複合材にある一定以上の荷重を印加すると、CNTs と樹脂の界面に亀裂が生じ始めたのが観察された。荷重を印加し続けると、これらの亀裂が繋がり複合材が破断する。この観察からも、CNT と樹脂の界面強度が弱いことが示された。

CNT へ荷重がほとんど伝達されていないことは、バルクな引っ張り試験と TEM 内観察により確認した。これらにおいてもっとも考えられる要因は、界面に良好な接着がないことである。そこで、本研究では、分子動力学法 ((Molecular dynamics simulation, MD) を用いて、CNT と樹脂の界面接着力を理論的に予測するために、CNT と PEEK 樹脂の界面相互作用を、ファンデルワールス力と仮定した場合と、化学結合と仮定した場合について、CNT を PEEK 樹脂から Pullout

する分子動力学法シミュレーションを行った。前者の平均的な界面強度は 2 MPa 程度、後者で界面に化学結合が 5 つ存在する場合には、300MPa 程度であることを示した。つまり、界面に化学結合が存在する場合は、界面強度が桁違いに強くなることがわかった。

本複合材料中における界面強度を実際に測定した。単一 CNT を樹脂から Pullout する実験を独自開発した SEM 内で行った。引張り試験破断後に複合材料断面から一本の CNT を Pullout することである。正確な界面強度を測定するために、三種類の手法で測定を行った。

まず手法 A は、もっとも簡単にかつ数多くの回数を実験ができる方法である。単に引張り試験後の複合材料を z ステージ側に固定して Pullout 試験を行う方法である。しかしながら、この手法は、CNT の埋め込み長がわからないため樹脂内で破断するか Pullout するかは不明である。これを改良したのが手法 B である。これは、CNT の埋め込み状態や長さを予め TEM 観察を行ってから、CNT の Pullout 試験を行い、界面強度の評価を行う方法である。さらに、複合材料の引張り破断の過程で CNT と樹脂の界面にダメージが生じる可能性があることが想像できる。そのダメージを取り除くため、複合材料全体を一回溶かすことで回復させた試料から CNT を Pullout する手法が C である。

これらの結果をまとめると、手法 A で行った実験は 6 回であり、その平均した界面強度、 $\tau_{ave} = 4.1 \text{ MPa}$  である。手法 B では 3 回測定を行い、その平均した界面強度、 $\tau_{ave} = 13.9 \text{ MPa}$  である。手法 C では 3 回測定を行い、その平均した界面強度、 $\tau_{ave} = 13.3 \text{ MPa}$  である。よって、本複合材料中における CNT と PEEK 樹脂の界面強度は 1.5~11 MPa であることがわかった。これをシミュレーション結果と比較すると、界面相互作用をファンデルワールス力、 $\tau : 2 \text{ MPa}$  と仮定した結果に近く、化学結合を仮定した結果、 $\tau : 200 \sim 300 \text{ MPa}$  よりはるかに小さいことがわかる。これより、CNT と PEEK の界面相互作用は、ファンデルワールス力であることを可能性が大きいと言える。

#### 4. まとめ

本論文は、CNT 含有ナノ複合材料中の CNT の配向、分散状況およびナノ領域の負荷下直接観察や界面力学特性評価を行うことが可能な装置を開発し、ナノオーダーの界面強度を測定することに成功した。その結果、CNT と PEEK 樹脂の界面相互作用が弱いことを示した。また、CNT のようなナノメートルサイズの物質を含む複合材の界面特性の評価法を開発した点で、先端エネルギー工学、とくに、極限環境材料工学に貢献するところができると考えられる。