

機関番号： 82645

研究種目： 基盤研究 (C)

研究期間： 2008～2010

課題番号： 20560643

研究課題名 (和文) CNT 分散樹脂複合材料における界面荷重伝達挙動の直接観察

研究課題名 (英文) Direct evaluations of load transfer at the interface between CNT and matrix of CNT/polymer composites

研究代表者

小笠原 俊夫 (OGASAWARA TOSHIO)

独立行政法人宇宙航空研究開発機構・研究開発本部・主幹研究員

研究者番号： 20344244

研究成果の概要 (和文)：

CNT 分散樹脂複合材料における界面での荷重伝達挙動を評価することを目的として、SEM および TEM 中において引張り負荷を受けているサンプルの変形を定量的に評価する in-situ 観察手法と、界面せん断強度を評価する Nano-pull-out 法を確立した。また、これらの手法を用いて、CNT/PEEK 複合材料の界面力学挙動とマクロな力学特性との関係を明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

Experimental methodologies for evaluating load transfer at the interface between CNT and matrix of CNT/polymer composites were examined. In-situ SEM and TEM observation methods for evaluating the composite specimens subjected to tensile loading, and nano-pull-out testing systems for evaluating interfacial shear strength were established. These test methods were used to reveal the macroscopic and microscopic mechanical behaviors of CNT/PEEK composites.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学／複合材料・物性 (5403)

キーワード：複合材料・物性、ナノチューブ・フラーレン、電子顕微鏡、材料力学

## 1. 研究開始当初の背景

近年、カーボンナノチューブ(CNT)の量産化・事業化が急速に進行してきており、数年前であれば稀少であった CNT も、今や容易に入手可能な産業資材のひとつとなっている。CNT の量産化は、同時に大幅なコストダウンをもたらしており、従来の高機能材料としての用途に留まらず、構造材料への適用展開についても大きな期待が寄せられている。

CNT は、数 GPa を超える高い強度と、数百 GPa～1TPa という高い弾性率を有していることが理論的にも実験的にも確認されていることから、これを強化材 (フィラー) として適用することにより、樹脂の力学特性を著しく向上させることが期待され、2000 年頃から CNT 分散樹脂複合材料に関する多くの基礎研究が行われてきた。しかしながら、CNT の分散による樹脂の弾性率および強度

の向上は、連続体力学をはじめとする従来理論から推定される値と比較すると著しく低く、CNT適用による力学特性向上の効果が限定的であることが次第にわかってきた。

CNT分散複合材料における力学特性を理解するためには、CNTとマトリクスの変形の様子を直接観察し、この観察結果をもとに正確なモデルを構築していくことによって力の伝達を明らかにしていくことが有効である。変形をうけるCNT複合材料におけるCNTの変形挙動や界面での破壊挙動を詳細に観察することは、多くの重要な情報を与えてくれるものと期待される。しかしながら、CNTのサイズが極めて微小であることから、界面での荷重伝達挙動を直接観察・評価することは極めて困難である。

## 2. 研究の目的

本研究は、ナノ領域での直接観察を通して、CNT分散樹脂複合材料におけるCNTとマトリクスの界面伝達を定量的に評価する手法について検討することを目的とする。また、確立した評価手法により、CNT分散による力学特性の向上が理論値ほど向上していない原因についても考察する。

## 3. 研究の方法

### (1) 供試材料

本研究で用いたCNTは、CVD法で製作された多層CNT (MWNT, カーボンナノテクノロジー) である。図1にSEM写真を示す。直径は40~100nm、平均長さは数 $\mu\text{m}$ である。マトリクスは、Poly ether-ether-ketone樹脂(PEEK, 151G, Victrex) である。押出成形によってCNTをPEEKに分散・混練したマスターバッチ(ペレット)を製作後、射出成形によって引張り試験片を製作した。CNTの重量分率は、9%および15%である。また、TEM・SEM観察およびNano-pullout試験用として、CNT15wt%のマスターバッチを原料としTダイによる押出成形によって、厚さ50 $\mu\text{m}$ 程度のフィルムを製作した。引張り試験片では、樹脂の残留応力除去と結晶性の向上を目的として、アニーリング処理(230 $^{\circ}\text{C}$ ×5時間保持→20時間で室温まで徐冷)を行った。

図2に、CNT/PEEK複合材料の表面を収束イオンビーム観察加工装置(FIB)で観察した写真を示す。射出成形により多くのCNTが配列していることが観察される。

### (2) マクロな力学特性の評価

ねじ駆動型材料強度試験機(モデル8831、インストロン)を用いて、CNT/PEEK試験片の引張りおよび圧縮試験を行った。変位速度は、1mm/分である。長手方向のひずみは、接触型伸び計(モデルA1351-1002、インストロン)を用いて測定した。また、時間依存型の粘弾性挙動の影響について調べるため、負荷速度

を、0.017, 0.17, 1.7, 17 MPa/sと変化した引張り試験も行った。

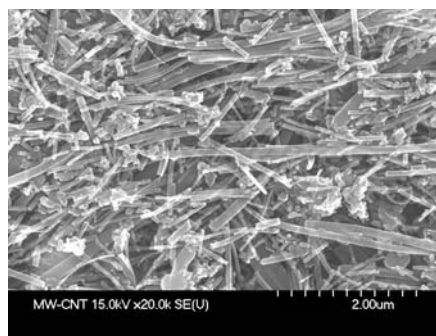


図1 MW-CNTのSEM写真

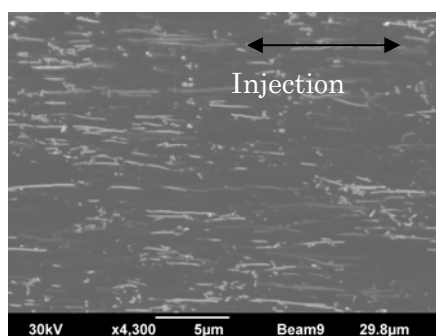


図2 CNT/PEEK複合材料のFIB観察写真

### (3) TEM/SEM内での引張り試験とその場観察

TEM内引張り試験装置を図3(a)に、サンプルの形状を図3(b)に示す。TEM試料ホルダーに組み込まれたピエゾ素子に電圧を引加することで、サンプルに引張り荷重を負荷する構造となっている。サンプルの外寸は、幅5~10 $\mu\text{m}$ ×長さ20~30 $\mu\text{m}$ 、TEM観察部は長さ10 $\mu\text{m}$ ×厚さ50nmである、サンプルは、FIBによって加工した。

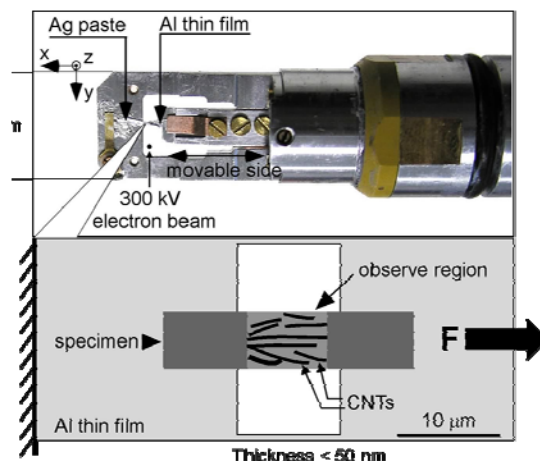


図3 TEM内での引張り試験ホルダー(a)とサンプル形状(b) (ホルダーは購入品)

SEM内でのin-situ観察用引張り試験装置を図4に示す。超音波リニアモータを用いて

サンプルに引張り荷重を負荷する構造となっている。ロードセルが組み込まれているため、荷重の測定が可能である。

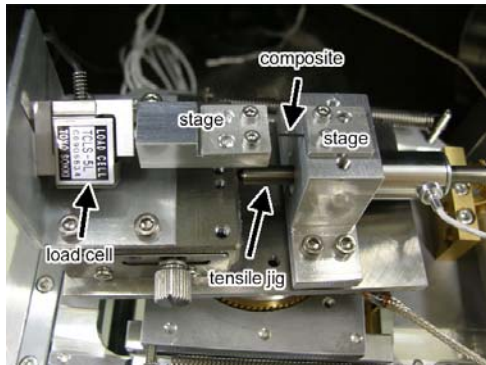


図4 SEM内での引張り試験装置（自作）

TEMおよびSEMによる引張り試験中のサンプルその場観察結果から変形中のひずみを測定するため、デジタル画像相関法(Digital Image Correlation: DIC)の適用について検討した。基準画像(Standard Image)の指定した窓領域に対して、探索画像(Target Image)における画像の同一点を、残渣逐次検定法(SSDA)によって探索するソフトウェアを自作して、変位の定量測定に使用した。作成したソフトウェアの画面を図5に示す。



図5 DICによる変位測定ソフト（自作）

#### (4) Nano-pullout 試験

Nano-pullout 法による界面せん断強度評価法法の概念を図6に示す。CNT/PEEK 複合材料から露出している1本のMWNTを、複合材料から引き抜くことによって界面力学特性を評価する。試験はSEM中で行う。Nano-pullout システムは、ステージの粗動を目的としたX, Y, Z方向の超音波モーター)および微動を目的としたX, Z方向の piezo素子(可動領域:17  $\mu\text{m}$ 、分解能:1 nm)で構成されている。CNTの引き抜きに要した力を測定するために、ばね定数が約1.6 N/mのAFMカンチレバー(ZEILR-20、Nanoworld AG)がX方向のpiezo素子先端に取り付けられている。対向したZ側のアクチュエータ上部には、サンプ

ルが取り付けられる。

粗動アクチュエータによりAFMカンチレバーの先端に1本の露出したMWNTを接触させ、電子線蒸着法(EBID)を用いて両者を接着する。次にX方向のpiezo素子を駆動してCNTを樹脂から引き抜く。引き抜きに要した力はカンチレバーのばね定数と変位から求める。

サンプルは、厚さ約50  $\mu\text{m}$ のフィルムであり、引張り試験後の破断面である。CNTの最大埋込長さを制限するため、図8に示すようにサンプルの端部から数 $\mu\text{m}$ 離れた位置にFIBを用いて貫通穴を加工した。これによって最大埋込み長さを制限することが可能となる。

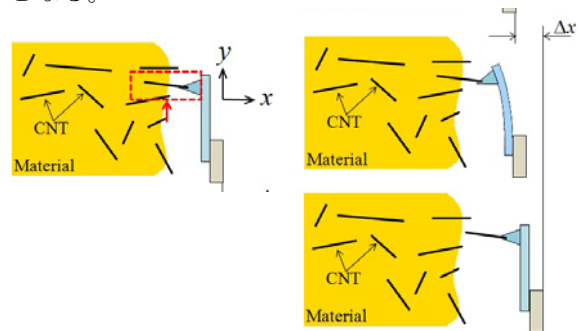


図6 Nano-pull-out 試験の概念

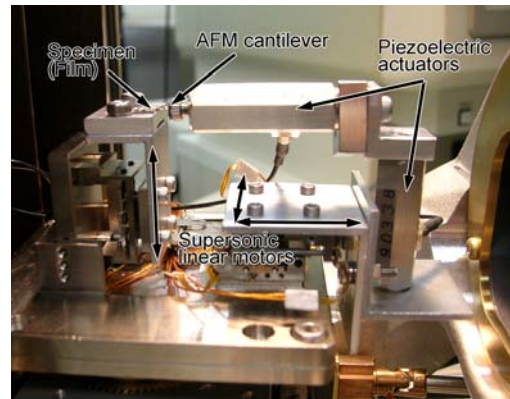


図7 Nano-pull-out 試験装置（自作）

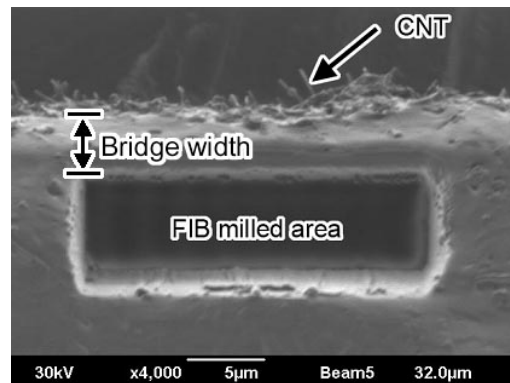


図8 Nano-pullout サンプルのSEM写真

#### 4. 研究成果

##### (1) マクロな力学特性

クロスヘッド速度 1mm/分の引張り試験で得られた応力ひずみ線図を図 9 に示す。ひずみ 0.05~0.2% の範囲で求めたヤング率は、PEEK, 9wt% CNT/PEEK, 15wt% PEEK に対して、それぞれ 4.2 GPa, 6.3 GPa, 8.3 GPa であった。図 10 は、セカント弾性率とひずみとの関係である。セカント弾性率は、原点と応力-ひずみ線図上の各点を直線で結んだときの傾きとして定義される。PEEK では、ひずみ 2% 程度まで弾性率の低下が認められないのに対して、CNT/PEEK では低いひずみ域から急激な弾性率の低下が認められる。

図 11 は、負荷速度 1.7MPa/s で負荷/除荷試験を行った際の応力-ひずみ線図である。CNT/PEEK では顕著な非線形挙動とヒステリシス挙動が認められる。これらの実験結果は、CNT と PEEK の界面において、極めて低い荷重(ひずみ)域から界面での滑りが生じている可能性を示唆している。

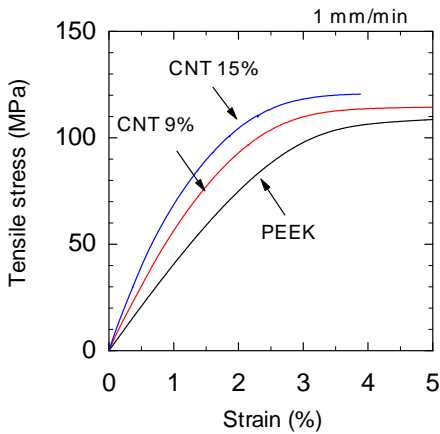


図 9 CNT/PEEK の応力-ひずみ線図

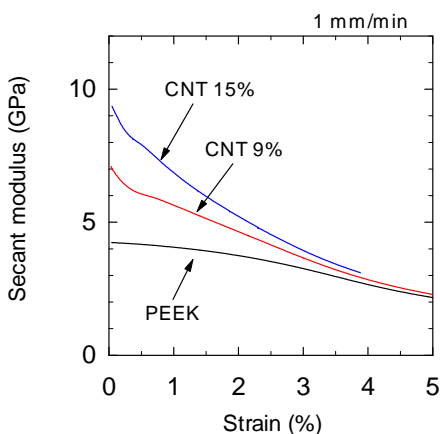


図 10 セカント弾性率とひずみとの関係

ここで CNT/PEEK 複合材料において、複合材料のひずみがマトリクス (PEEK) のひずみ

とほぼ等しいと仮定すると、複合材料中における CNT の荷重負担を推測することができる。CNT の体積分率が小さい場合、これは妥当な仮定である。上記の仮定から推定された CNT の負担している荷重を図 12 に示す。界面せん断応力は滑りが生じている部分においては一定であると仮定 (Kelly-Tyson モデル) すると、マクロ引張り試験結果から CNT/PEEK 複合材料の界面強度を見積もることができる。界面強度は CNT のアスペクト比 (AR) に依存し、その値は 2 MPa (AR=150) から 10 MPa (AR=30) となった。簡単な仮定を置いたことによる誤差は含まれているものの、CNT/PEEK の界面強度は相当に低いことがマクロな力学挙動から推測される。

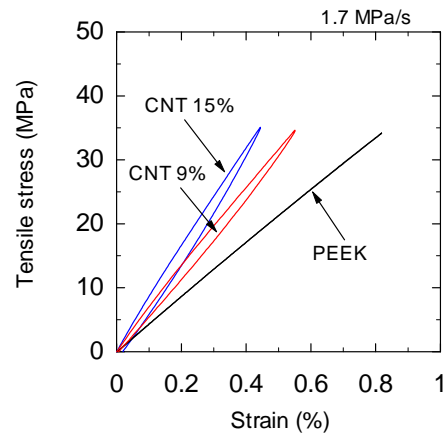


図 11 負荷/除荷引張り試験

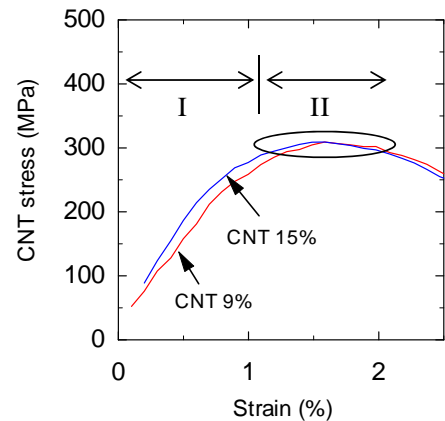
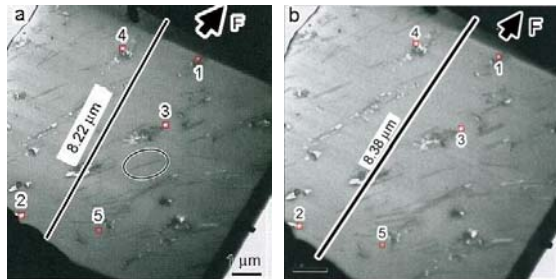


図 12 CNT が分担している応力の推定値

##### (2) TEM 内および SEM 内 in-situ 観察結果

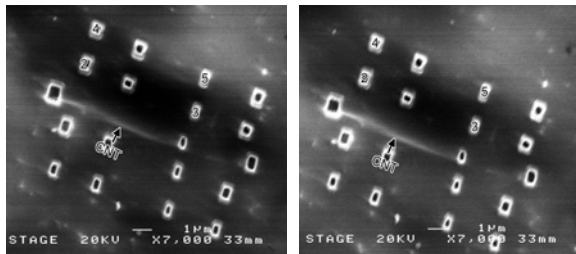
TEM 内での引張り試験中に撮影された写真の例を図 13 に示す。左が引張り試験前、右が引張り荷重下での写真である。サンプル中の代表点にける変位を、デジタル画像相関法によって評価したところ、材料全体とマトリクス (PEEK) のひずみはいずれも 2.5% であり、ほぼ一致することがわかった。これに対して、CNT まわりの代表点における変位を評価した

ところ、引張り試験前後でほとんど変化のないことがわかった。TEM 写真の解像度（ピクセル数）を考慮すると、サブピクセル処理を行ったとしても測定可能な最小ひずみ量は 0.05% 程度であることから、CNT/PEEK 中における CNT の荷重負担は極めて限定的である可能性が示唆された。



(1) 負荷前 (2) 負荷中  
図 13 引張り試験中の TEM 写真

図 14 は、SEM 内での引張り試験中の写真である。画面中程の白い線が CNT に対応する。サンプル表面は平滑であるため、SEM 観察におけるコントラストが小さく、そのままでは DIC による変位測定は不可能であった。そこで、本研究では、FIB の炭素蒸着機能を用いて、サンプルの表面にマーカを形成した。これらのマーカを参照点として、引張り負荷後の変位を DIC 法によって評価した。図 14 の場合、CNT/PEEK および PEEK のひずみは約 1.8% であるのに対して、CNT 両端におけるひずみはわずか 0.26% であり、ここでも CNT の荷重分担が小さいことが定量的に示された。



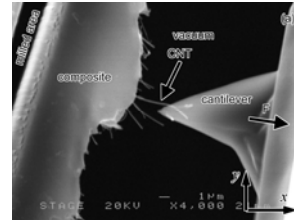
(1) 負荷前 (2) 負荷中  
図 14 引張り試験中の SEM 写真

### (3) Nano-pull-out 試験結果

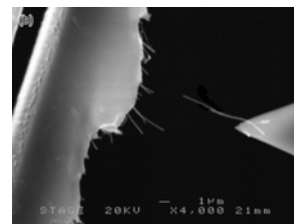
図 15 は、Nano-pullout 試験中の SEM 写真である。7 本中 5 本の試験において、CNT の埋め込み長は切削片先端と試験片先端の距離にほとんど等しく、サンプルに穴を開けることで埋め込み長をうまく制御できることがわかった。測定された界面せん断強度は 3.5~7 MPa (平均 5.2 MPa) であった。

ところで、今回使用したサンプルは、引張り試験後の破断面であるため、引張り試験時に生じた界面の特性低下が懸念される。そこで、引張り試験後に 573 K、1.0 MPa の圧力

で 1 時間ホットプレス処理を行ったサンプルについても評価を行った。得られた界面せん断強度は 6~14 MPa (平均 9.1 MPa)、であり、ホットプレス処理を施すことで界面強度の値が高くなることがわかった。すなわち、ホットプレス処理が界面の損傷を回復させるのに有効な手法であることが示された。



(1) Pullout 前の状況



(2) Pullout 後の状況

図 15 Nano-pullout 試験の SEM 写真

上述したように MWNT/PEEK 複合材料のマクロな応力-ひずみ挙動から推定された界面せん断応力はアスペクト比 (AR) に依存し、その値は 2 MPa (AR=150) から 10 MPa (AR=30) であった。これらの値は、Nano-pullout 法によって得られた界面せん断強度と概ね良い対応を示しており、ここで提案した試験・評価方法は概ね妥当であるものと考えられる。

図 15 は CNT/PEEK 複合材料における界面領域の高倍率 TEM 写真である。界面は平らかつ滑らかであり、CNT と PEEK の間には明確な結合がないことがわかる。一方、図 16 は複合材から引き抜けた CNT の TEM 写真である。CNT 表面は非常に平らであり、樹脂は CNT の外層に付着していない。これは CNT と PEEK の界面接着力は *van der Waals* 力が支配的であることを示唆している。

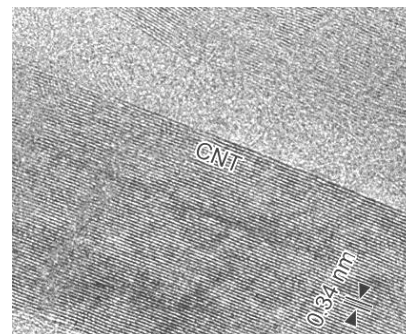


図 16 CNT/PEEK 複合材料の高倍率 TEM 写真

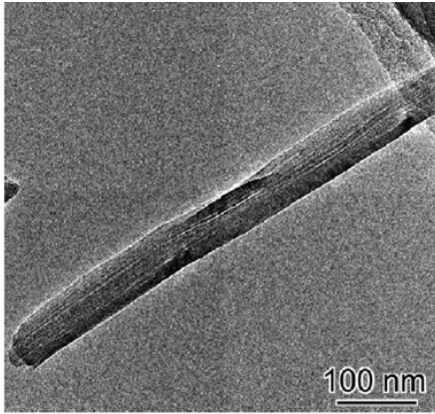


図 17 Pullout した CNT の TEM 写真

(4) 得られた成果の国内外における位置付けとインパクト

本研究では、CNT 分散 PEEK 複合材料を対象として、CNT とマトリクスの界面における荷重伝達挙動の直接観察を行うとともに、マクロな力学特性との関係について総合的な考察を行った。このうち、マクロな応力-ひずみ挙動から界面せん断特性を評価する手法、および複合材料から 1 本の CNT を引き出して界面せん断強度を測定する手法 (Nano-pullout 法) に関する 2 編の査読論文が、複合材料分野で最も高い IF を有する国際誌に掲載され、そのオリジナリティが評価されている。

(5) 今後の展望

界面での力学特性に優れた CNT 分散樹脂複合材料を創出するための基礎的な評価ツールとして、本研究で確立された手法が効果的に活用できるものと考える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

(1) 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, Composites Science and Technology, 査読有, 71, 2011, in press.

(2) T. Ogasawara, T. Tsuda, N. Takeda, Stress-strain behavior of multi-walled carbon nanotube / PEEK Composites, Composites Science and Technology, 査読有, 71, 2011, pp 73-78.

〔学会発表〕 (計 7 件)

(1) 津田皓正, 小笠原俊夫, 武田展雄,

CNT/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, 第 2 回日本複合材料会議 (JCCM-2), 2011 年 3 月, 東京  
(2) 津田皓正, 小笠原俊夫, 吉村彰記, 武田展雄, CNT 含有複合材料の変形・界面強度測定とそのモデル化, 日本複合材料学会 第 35 回複合材料シンポジウム, 2010 年 10 月 (優秀学生講演賞受賞), 広島

(3) 津田皓正, 鄧飛, 小笠原俊夫, 武田展雄, SEM を用いたカーボンナノチューブ含有複合材料の引張り特性評価および変形観察と変位解析, 日本複合材料合同会議 (JCCM-1), 2010 年 3 月, 京都

(4) T. Tsuda, F. Deng, T. Ogasawara, N. Takeda, Experimental studies of tensile property nano-crack generation and propagation of PEEK/CNTs composites film inside a SEM, 11th Japan International SAMPE Symposium and Exhibition (JISSE-11), 2009. 東京

(5) F. Deng, T. Ogasawara, N. Takeda, Pullout of carbon nanotubes from a polymer inside TEM and SEM, The 6th Asia-Australasian Conference on Composite Materials (ACCM), 2008 September, 熊本

(6) F. Deng, T. Ogasawara, N. Takeda, Investigations of nano composites containing carbon, nanotubes by TEM and a home-made SEM, Conference of American Society for Composites, 2008, 米国

(7) F. Deng, T. Ogasawara, N. Takeda, Pull-out testing for individual MWCNT and functionalized MWCNT, US-Japan Conference on Composites Materials; 2008, 東京

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小笠原 俊夫 (OGASAWARA TOSHIO)  
独立行政法人宇宙航空研究開発機構・研究開発本部・主幹研究員  
研究者番号: 20344244

(2) 研究分担者

吉村 彰記 (YOSHIMURA AKINORI)  
独立行政法人宇宙航空研究開発機構・研究開発本部・研究員  
研究者番号: 20462898

(3) 連携研究者

なし ( )