

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：13601  
研究種目：基盤研究(C)（一般）  
研究期間：2018～2022  
課題番号：18K03834  
研究課題名（和文）多層カーボンナノチューブの局部座屈と全体座屈を評価するための不安定解析の構築

研究課題名（英文）Formulation of instability analysis on local buckling and global buckling of multi-walled carbon nanotubes

研究代表者  
西村 正臣（Nishimura, Masaomi）  
信州大学・学術研究院工学系・准教授

研究者番号：40554580  
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：多層CNTを対象として、分子動力学法による座屈解析を実施した。原子弾性剛性係数を評価することで、面外方向のせん断ひずみ方向に対する変形抵抗が完全に失われた箇所から円筒形状が一部から崩れる局部座屈が発生することを明らかにした。また、CNT内部にC60を導入したモデルや、外部をポリマー構造で満たした複合モデルなどを対象とした座屈解析を検討することで、周辺との相互作用が多層CNTの座屈挙動に与える影響についても明らかにした。

#### 研究成果の学術的意義や社会的意義

多層CNTの座屈挙動に関する様々な知見を得た。特に局部座屈については、原子弾性剛性係数を評価することで、面外方向のせん断ひずみに対する変形抵抗が完全に失われた時点で発生することを明らかにすることができた。さらに、ポリマーとの複合材料モデル中でのCNTの座屈強度は、単体で全体座屈が生じる寸法でも局部座屈の強度に近づく結果が得られたことによって、本研究で構築した局部座屈の評価基準の重要性が示された。

研究成果の概要（英文）：Buckling analysis was performed on multi-walled CNTs using molecular dynamics methods. By evaluating the atomic elastic stiffness coefficient, it was revealed that local buckling, in which the cylindrical shape partially collapses, occurs at the point where the deformation resistance against the shear strain direction in the out-of-plane direction is completely lost. In addition, the influence of the interaction with the periphery on the buckling behavior of multi-walled CNTs was also clarified by examining buckling analysis on models in which C60 was encapsulated inside the CNT and composite models in which the outside was filled with a polymer structure.

研究分野：計算固体力学

キーワード：分子動力学 カーボンナノチューブ 座屈 弾性剛性係数

### 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(Carbon nanotube: CNT) は、炭素六員環構造が整列したグラフェンシートを筒状に丸めたようなナノ炭素材料であり、軸方向のヤング率が 1TPa にも達するなどの優れた機械的特性を有する。一方で、圧縮や曲げ変形に対しては、筒形状が崩れてしまうような座屈現象が比較的容易に生じてしまうために、CNT をナノ構造材料として用いる場合には座屈特性の適切な評価が不可欠である。CNT を対象とした座屈特性の検討は、構造がナノスケールと非常に小さいために実験により直接検討することは容易ではなく、計算的手法を用いての検討が多くなされている。特に、分子動力学法を代表とする原子シミュレーションは、原子構造の変化を動的に評価することが可能であるために、CNT のようなナノ材料の検討における有用性は近年広く認知されつつある。CNT の圧縮に対する座屈挙動としては、円筒形状が一部から崩れるような局部座屈挙動と、円筒形状が保たれたまま曲げ変形が生じて湾曲するような全体座屈挙動に大きく分けられ、断面形状に対する長手方向の寸法比(アスペクト比)に応じて変化することが知られており、これまでも分子動力学法による検討がなされてきた。一方で、分子動力学法の結果と連続体モデルとの比較などにより二つの座屈挙動の違いを整理した研究のほとんどは、無欠陥の単層 CNT を対象とした研究であった。複合材料化などに用いられる CNT は、同心軸で重なった多層構造を有する多層 CNT が一般的であり、欠陥も多く含んでいる。多層 CNT では、層と層の間に働く非共有結合についても適切に考慮する必要があるとともに、欠陥が多数含まれた CNT では、連続体近似が容易ではないために、原子シミュレーションにより得られた結果から直接的に座屈挙動を評価する必要がある。無欠陥の単層モデルであれば、円筒の構造体モデルで近似した座屈解析との一致が見られるため、アスペクト比によって局部座屈と全体座屈の 2 つの挙動の違いを整理できるが、多層モデルにおいて、層間相互作用の影響や欠陥構造の影響などを考慮した上で、2 つの座屈挙動のメカニズムを明らかにした事例はこれまで存在しなかった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、多層 CNT モデルにおいて生じる局部座屈と全体座屈挙動を分子動力学法により検討することで、二つの座屈挙動のメカニズムの違いについて明らかにしようとするものである。分子動力学法を用いて CNT の座屈挙動を評価しようとする他の研究と比較して、本研究の特色は、シミュレーションで観察できる座屈挙動について、モデルの違いに左右されずに同一の基準により座屈発生を評価できるような不安定解析の構築を目指している点にある。これまで、欠陥構造や多層構成を変化させたいくつかの多層 CNT を対象として、分子動力学法を用いた圧縮解析および曲げ変形解析を行うと同時に、各原子位置における局所エネルギーのひずみに対する 2 次導関数として求まる原子弾性剛性係数  $B_{ij}^{\alpha}$  により力学的安定性を評価する局所不安定解析を用いることで座屈特性について評価・検討してきた。 $B_{ij}^{\alpha}$  は各原子位置における応力-ひずみ勾配に相当する物理量であり、この  $B_{ij}^{\alpha}$  マトリクスが負の固有値を有する場合は、原子周辺の局所構造がいずれかのひずみ方向に対して変形抵抗を失っている状態にあると理解できる。圧縮時において、 $B_{ij}^{\alpha}$  マトリクスの固有値を評価すると、 $B_{ij}^{\alpha}$  の第 2 最小固有値が負となる原子が圧縮により増加・密集した位置から、多層 CNT の円筒形状が一か所から崩れるような局部座屈が生じていることが示された。一方で、多層 CNT の断面形状に対する長手方向の寸法比(アスペクト比)が大きくなると、局部座屈が生じる前に、長柱のオイラー座屈のように CNT の円筒形状を保ったまま湾曲する変形(全体座屈)が生じてしまい、局部座屈とは異なる観点から座屈挙動を評価する必要がある。

### 3. 研究の方法

本研究では、層構成や寸法などを変化させた多層 CNT を対象として、分子動力学法による圧縮シミュレーションを実施することで生じる座屈挙動を検討する。さらに、分子動力学シミュレーションにより得られた座屈前後の原子配置の結果を基にして、力学的安定性を評価する不安定解析を 2 次解析として行うことによって、どのような力学状態になったために座屈が生じたのかを解明する。

#### 4. 研究成果

多層 CNT の座屈挙動について検討するために、アスペクト比を変化させた単層～7層までの CNT について、分子動力学法による圧縮シミュレーションを実施した<sup>①</sup>。図 1(a)に示すように、内径の違い、外径の違い、層数の違いなどによって、局部座屈と全体座屈挙動に違いがみられた。特に、内径が大きくなると、単層であっても局部座屈が支配的となり、実施した範囲においては全体座屈が観測できないことが示された。全体座屈の臨界応力はアスペクト比が大きくなるにつれて小さくなると考えられるが、内径や外径が大きくなると、局部座屈の臨界応力が小さくなるために、全体座屈が生じにくい原子モデルとなるためである。温度を 300K にして、検討した図 1(b)については、(a)の 0.1K での結果に比べると比較的全体座屈が観測できるものの、内径や外径が大きくなるとやはり局部座屈が支配的となった。局部座屈挙動について、原子弾性剛性係数  $B_{ij}$  を用いて評価すると、いずれの多層モデルでも第 2 最小固有値が負となっている位置で円筒形状に崩れていた。このとき、負となった固有値（第 1, 第 2 最小固有値）に対応する固有ベクトルはどちらも面外せん断ひずみ方向に対応していたことから、筒状の CNT において、面外せん断の変形抵抗が完全に失われた時点で局部座屈が発生していることが明らかになった。一方、全体座屈が生じたモデルにおいては、座屈までに第 2 最小固有値が負になることはなかった。多層モデルにおいては、全体座屈が生じる前の段階ですべての第 1 最小固有値が負の値となり、さらに固有値の大きさが大きくなった。全原子の固有値の値について標準偏差なども評価することで、バラつきが振動していることなども示されたが、全体座屈を各原子周辺の局所剛性で評価することは難しかった。

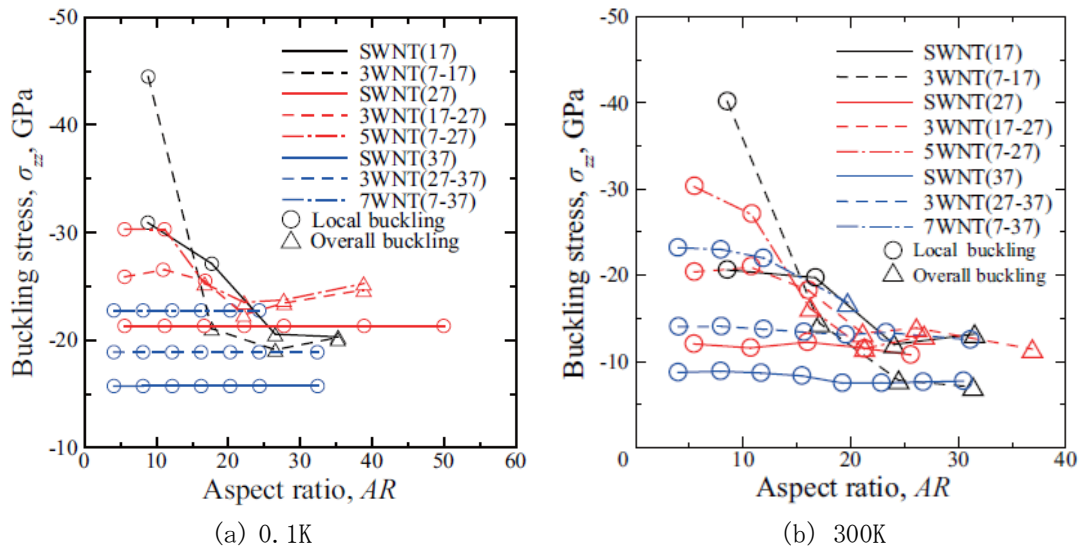


図 1 内径、外径の異なる単層～7層 CNT の座屈応力の違い<sup>①</sup>

本研究では、CNT の座屈特性について、より理解を深めるために、内層側と外層側に CNT 以外の物質があった場合の座屈挙動に変化についても検討した。まず、内層側の検討として、 $C_{60}$  を導入した CNT モデルの座屈挙動を検討した<sup>②</sup>。単層から 5 層までの CNT で検討したが、 $C_{60}$  よりも内径が大きなモデルでは、単層であっても多層であっても  $C_{60}$  と内層との相互作用が円周方向での不均一応力を生じさせるために、局部座屈の発生を早めることが明らかになった。一方、 $C_{60}$  の径が内層の半径とほぼ一致する時、 $C_{60}$  と内層との相互作用は円周方向に均一に働き、軸方向への不均一性が座屈挙動を左右することになった。そのため、 $C_{60}$  間の距離によって座屈の発生傾向が異なった。図 2 に示すように、単層や 2 層モデルでは、単純な CNT モデルでは層の径が膨張と収縮を交互に繰り返すようなシェル型の全体座屈が生じていたのに対して、 $C_{60}$  を入れることでその膨張収縮の周期が妨げられることによって、座屈強度が向上することが示された。さらには、 $C_{60}$  間の間隔により、 $C_{60}$  と内層間の引力相互作用の影響が異なることで、 $C_{60}$  間隔が 1.7nm 程度で座屈強度が最大となることが理解できた。3 層以上になると、単純な CNT モデルでも局部座屈が発生していたので、 $C_{60}$  の有無による座屈強度の違いはほとんどみられなかった。特に 4 層以上では  $C_{60}$  間隔による座屈強度の差もなくなったので、4 層以上になると内層側での軸方向への応力不均一性は座屈挙動に影響しないことが明らかになった。

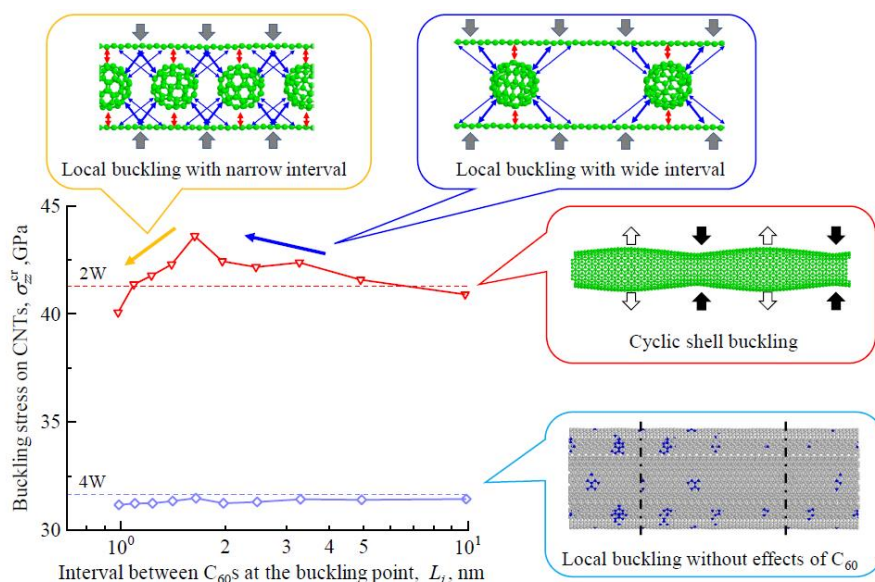


図2 内層にC60を含む多層CNTの座屈挙動の違い<sup>②</sup>

続いて、外層側にCNT以外の物質があった場合の座屈挙動の検討として、ポリエチレン中に3層CNTを配置した複合材料モデルを対象に分子動力学法による圧縮シミュレーションを実施した。3層CNTでは図1でも示したように、アスペクト比によって局部座屈と全体座屈で変化する。ポリエチレンを周囲に配置して、全方向周期境界モデルで検討すると、不均質なポリエチレンと外層との相互作用が応力不均一性を生じさせたために局部座屈の臨界応力は少し低下したが、全体座屈強度はほとんど変化しなかった。ただし、全方向周期境界モデルでは、全体座屈によるCNTの曲げ変形が生じた場合でも、周囲のポリエチレンがほぼ平行移動するだけで構造を維持できるために、座屈挙動に対する影響が小さくなったと考えられた。そこで、ポリエチレンの周囲を大きな径の剛体CNTで囲うことで、空間を限定した圧縮解析を実施した。その結果、CNT単体では全体座屈が生じる寸法であっても、周辺ポリエチレンにより曲げ変形が拘束されて座屈強度が局部座屈の臨界応力に近づくことが示された。得られた成果は学術雑誌に投稿中である。

以上のように、本研究により多層CNTの座屈挙動に関する様々な知見を得ることができた。特に局部座屈については、原子弾性剛性係数を評価することで、面外方向のせん断ひずみに対する変形抵抗が完全に失われた時点で発生することを明らかにすることができた。一方、全体座屈挙動については、局所剛性との対応がみられなかったために、局部座屈挙動との比較が困難であったので、2つの座屈挙動を分けるメカニズムの解明については、引き続き検討が必要である。しかしながら、多層CNTの周辺をポリマー構造に囲まれたモデルの検討によって、ポリマー内の座屈挙動は曲げ変形が拘束されて座屈強度が局部座屈の臨界応力に近づくことが示されたことで、今後広く使用されるであろうナノ炭素材と樹脂との複合材料においては、内部の多層CNTの座屈強度は局部座屈の方を主に用いた設計が必要であることが示されたといえる。よって、本研究で構築した局部座屈挙動の評価基準が今後重要になってくることが期待される。

<引用文献>

- ① 吉田尚冬, 多層CNTにおける座屈挙動のアスペクト比依存性に関する研究, 信州大学修士論文, 2021
- ② Masaomi Nishimura, Masaya Hatta, Local buckling behavior of multi-walled carbon nanotubes encapsulating C60 fullerenes, Carbon Trends, 11, 2023, 100269.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nishimura Masaomi, Hatta Masaya	4. 巻 11
2. 論文標題 Local buckling behavior of multi-walled carbon nanotubes encapsulating C60 fullerenes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Carbon Trends	6. 最初と最後の頁 100269 ~ 100269
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cartre.2023.100269	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 西村正臣, 村松直樹
2. 発表標題 ポリマー内CNTの局部座屈と全体座屈の分子動力学的検討
3. 学会等名 日本機械学会北陸信越支部2023年合同講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村松直樹, 西村正臣
2. 発表標題 CNTの座屈特性に及ぼす周辺PEの影響に関する検討
3. 学会等名 第6回マルチスケール材料力学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masaomi Nishimura, Naoto Yoshida
2. 発表標題 Molecular Dynamics Study on Local Buckling and Post-Buckling Behavior in Multi-Walled Carbon Nanotubes
3. 学会等名 The fourth International Symposium on Atomistic and Multiscale Modeling of Mechanics and Multiphysics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 八田雅也, 西村正臣
2. 発表標題 C60内包カーボンナノチューブを対象とした座屈挙動解析
3. 学会等名 日本機械学会M&M2018材料力学カンファレンス
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西村正臣, 織田恭輔, 松下拓未
2. 発表標題 ポリエチレン構造中における多層CNTの座屈特性の検討
3. 学会等名 日本機械学会北陸信越支部第56期総会・講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西村正臣, 吉田尚冬
2. 発表標題 多層CNTの座屈挙動解析：円周方向周期境界を用いた検討
3. 学会等名 第4回マルチスケール材料力学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田尚冬, 西村正臣
2. 発表標題 多層CNTにおける座屈挙動のアスペクト比依存性に関する検討
3. 学会等名 第4回マルチスケール材料力学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松下拓未, 織田恭輔, 西村正臣
2. 発表標題 CNT/PE複合モデル中における3層CNTの座屈挙動の検討
3. 学会等名 第4回マルチスケール材料力学シンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関