

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820006

研究課題名(和文)局所不安定性解析を用いた欠陥を有する多層カーボンナノチューブの座屈特性評価

研究課題名(英文)Evaluation of buckling property in defective multi-walled carbon nanotubes using local instability analysis

研究代表者

西村 正臣(NISHIMURA, Masaomi)

信州大学・学術研究院工学系・講師

研究者番号：40554580

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：分子動力学法により、欠陥を有する多層CNTを対象として圧縮変形と曲げ変形シミュレーションを実施して、座屈特性について検討した。さらに、各原子位置におけるエネルギーの2次導関数に相当する原子弾性剛性係数を評価することで、局所の変形抵抗と座屈挙動との関係について検討した。その結果、いずれのモデルでも、局部座屈が生じる領域において、原子弾性剛性係数の第2固有値が負となっている原子が出現しており、モデル構造の違いに関わらず、同一の指標で座屈開始を評価できることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：We have performed compression and bending simulation on defective multi-walled CNTs using molecular dynamics method, and discussed buckling properties of CNTs. In order to discuss relationships between buckling behavior and local deformation resistance, we have also evaluated atomic elastic stiffness corresponding with the second-order derivatives of atomic energy. As a result, second smallest eigenvalue of atomic elastic stiffness in some atoms changes to negative before buckling behavior. This suggests that we can predict the onset of local buckling by the same criterion in different CNT models.

研究分野：計算固体力学

キーワード：カーボンナノチューブ 分子動力学 座屈 局所不安定 圧縮 曲げ

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (Carbon nanotube: CNT) は、筒状に丸められたグラフェンシートが同心軸で重なった構造を有するナノ炭素材料であり、軸方向のヤング率が 1TPa 程度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では、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。これまでも分子動力学法による座屈挙動の研究は様々存在しており、その多くは連続体モデルとの比較などにより座屈強度をある程度整理できると結論付けているが、ほとんどが無欠陥の CNT を対象とした研究である。欠陥が含まれた 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特性を評価する必要がある。

## 2. 研究の目的

研究代表者らは、欠陥が座屈特性に与える影響について、分子動力学法による圧縮解析を実施することで検討してきた。欠陥を導入した三層 CNT を対象として分子動力学法による圧縮解析を実施した研究においては、欠陥付近の不均一な応力部分から座屈の起点となるような局部座屈が生じることを明らかにしている。このように、欠陥を含む CNT の座屈現象を議論する場合は、欠陥周囲の不均一な力学状態において生じる局部座屈を把握する必要があるが、座屈時における応力状態を詳細に評価しても、「その応力状態においてなぜ局部座屈が生じたのか？」の問いに対して明確な答えを示すことが出来なければ、ケーススタディの域を出ることはなく、異なるモデルを対象とした場合などにおける局部座屈の予測は困難である。そこで、本研究では、各原子位置における局所不安定性を原子弾性剛性係数により議論することによって、局部座屈の発生するメカニズムを明らかにする。原子弾性剛性係数は、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の変形抵抗を失っている状態にあると理解できる。本研究では、局所不安定性を評価することにより、モデルごとに臨界応力や臨界ひずみなどの座屈発

生のクライテリオンを設定することなく、局所の変形抵抗の喪失という同一の視点の下での局部座屈の評価を可能とすることで、多層 CNT の圧縮および曲げ変形時において欠陥が局部座屈の発生に与える影響を明らかにする。

## 3. 研究の方法

多層 CNT を対象として、軸方向への周期境界モデルを作成した。モデルは、無欠陥モデルに加えて、各層に欠陥を導入した欠陥モデルも作成することで、欠陥の位置による座屈特性への影響について検討した。作成した多層 CNT に対して、分子動力学法を用いた軸方向圧縮シミュレーションと曲げ変形シミュレーションを実施し、それぞれの座屈挙動について検討するとともに、各原子の原子弾性剛性係数の変化について詳細に検討することで、局所の変形抵抗の変化と座屈挙動との関係について検討した。

## 4. 研究成果

## (1) 軸方向圧縮解析による成果

5 層 CNT の圧縮シミュレーションにより得られた応力ひずみ線図を図 1 に示す。なお、各層に空孔欠陥を導入した欠陥モデルを、最内層に欠陥を持つものから順に VT1~VT5 モデルとしている。いずれの 5 層モデルも圧縮変形に伴って、線形に圧縮応力が増加しており、座屈することによって応力が反転する。図中左下に示した座屈点付近における拡大図を見ると、無欠陥モデルが最も座屈ひずみが大きく、欠陥の位置が外層になるにつれて、座屈ひずみが小さくなることが示される。ただし、最外層に欠陥があるものと、第 4 層に欠陥があるものではほとんど差が見られなかった。

この時の各原子の原子弾性剛性係数  $B_{ij}^{\alpha}$  の行列式を求めたが、変形開始直後からほぼ全ての原子について、行列式の値が負となっており、座屈挙動と行列式の正值性変化とは対応していなかった。一方で、原子弾性剛性係数  $B_{ij}^{\alpha}$  の第 2 最小固有値  $\lambda_2^{\alpha}$  が負となる原子を評価したのが、図 2 である。図 2 では、いくつかのモデルでの  $\lambda_2^{\alpha} < 0$  となる原子の割合変化を座屈点付近のひずみにおいて示している。図中の各色で示された一点鎖線の縦線は図 1 の応力ひずみにおけるピーク位置に対応する。いずれのモデルにおいても、応力ひずみにおけるピーク位置の手前から、 $\lambda_2^{\alpha} < 0$  となる原子が急増することが確認できる。無欠陥モデルと最内層に欠陥を有する VT1 モデルにおいては、急増するまでは  $\lambda_2^{\alpha} < 0$  となる原子は存在しないが、欠陥がより外側に存在する VT3、VT4 モデルでは、欠陥周囲の最外層付近の原子で徐々に  $\lambda_2^{\alpha} < 0$  となる原子が増加し、ピーク応力直前で急増に転じている。

図 3 に、VT4 モデルと VT1 モデルの応力-ひ

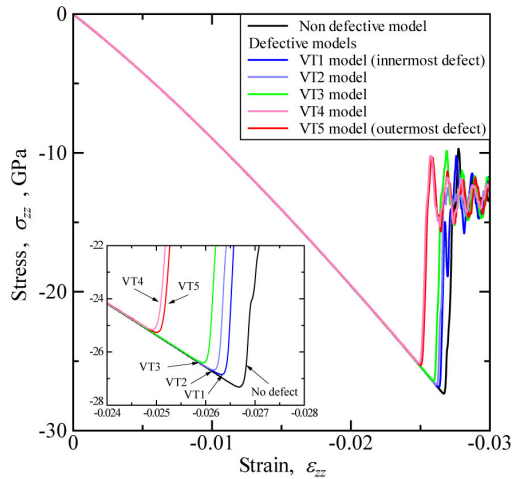


図1 軸方向圧縮での応力ひずみ曲線

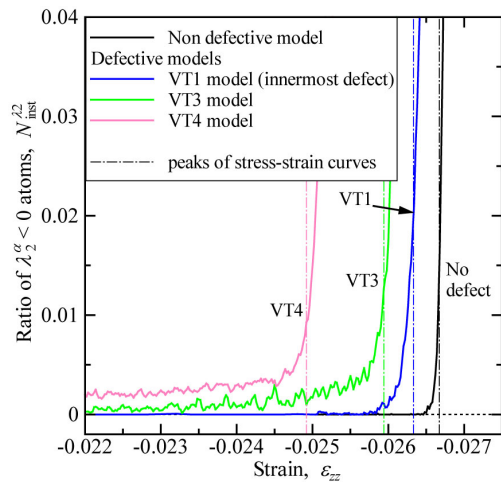
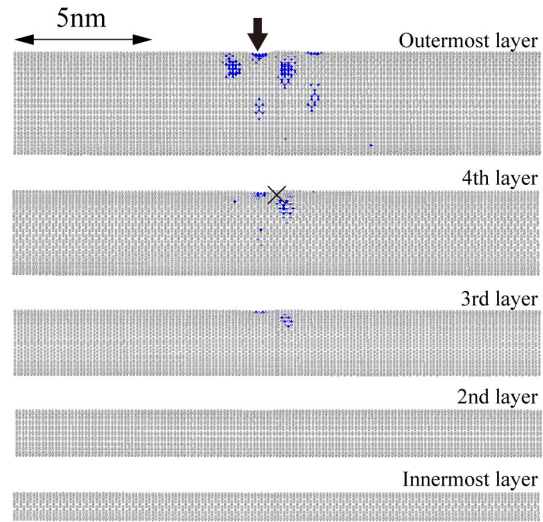


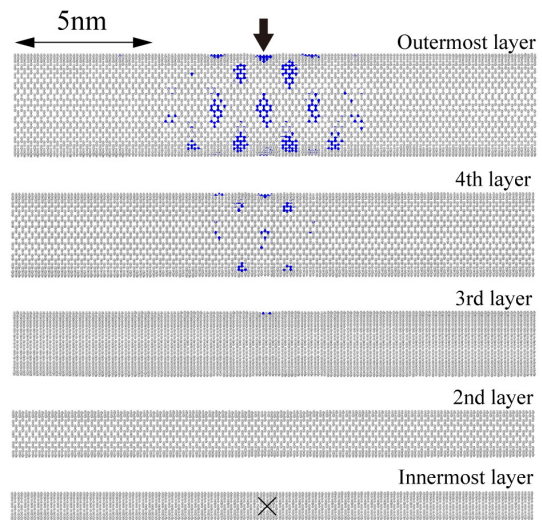
図2 原子弾性剛性係数の第2最小固有値 $\lambda_2^\alpha$ が負となる原子の割合変化（軸方向圧縮）

ずみ関係のピークにおける各層の原子配置を示す。図中では $\lambda_2^\alpha < 0$ となる原子のみを着色して示しており、欠陥の位置を×印により示している。また、図中に示す矢印は、CNTの円筒形状が崩れる局部座屈が生じる位置に対応する。いずれのモデルにおいても、 $\lambda_2^\alpha < 0$ となる原子が十数原子単位で密集している領域が確認でき、それらの領域が一定間隔で存在した。さらに、最外層が最も $\lambda_2^\alpha < 0$ となる原子が多く、内部の層においても $\lambda_2^\alpha < 0$ となる原子が存在しており、その位置は外層で見られる分布の直下にほぼ一致している。局部座屈が発生する矢印の位置を見ると、3層目まで $\lambda_2^\alpha < 0$ となる原子が存在しており、周囲に比べてより変形抵抗が小さい状態になっていることが理解でき、いずれも欠陥位置である×印に非常に近い位置であることがわかる。

以上のように、モデルごとに差はあるものの、 $B_{ij}^\alpha$ の第2最小固有値 $\lambda_2^\alpha$ の正值性変化と座屈挙動に対応がみられた。すなわち、最小固有値 $\lambda_1^\alpha$ の固有ベクトルに対応する局所変形



(a) VT4 model at  $\epsilon_{zz} = -0.0249$



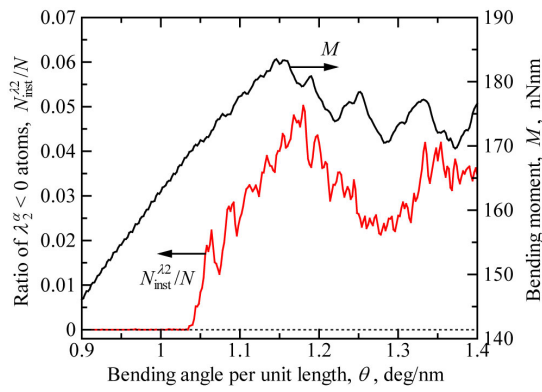
(b) VT1 model at  $\epsilon_{zz} = -0.0263$

図3 応力ピーク時における原子弾性剛性係数の第2最小固有値 $\lambda_2^\alpha$ が負となる原子の分布（軸方向圧縮）

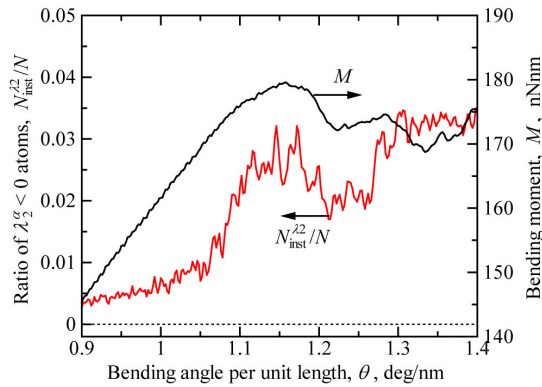
が生じることができなかったために、第2最小固有値 $\lambda_2^\alpha$ が負となり異なるひずみ方向に対して変形抵抗を失ったことで、ようやく不安定挙動である局部座屈が発生したものと理解できた。

## (2) 曲げ変形解析による成果

曲げ変形シミュレーションにおいても、軸方向圧縮の結果と同様に、座屈挙動と原子弾性剛性係数 $B_{ij}^\alpha$ の第2最小固有値 $\lambda_2^\alpha$ との間に相関がみられた。図4は5層CNTの最外層に空孔欠陥を有するモデルにおける曲げモーメントと、第2最小固有値 $\lambda_2^\alpha$ が負となる原子の割合変化を示している。(a)に示す曲げ応力が引張側に欠陥を有するVT5tenモデルでは、 $\theta = 1.05 \text{ deg/nm}$ 付近になるまで $\lambda_2^\alpha < 0$ の原子は存在しないが、その後急増していき、曲げモーメントが $\theta = 1.15 \text{ deg/nm}$ 付近で低下した後に、 $\lambda_2^\alpha < 0$ 原子の割合も低下し



(a) VT5<sub>ten</sub> model

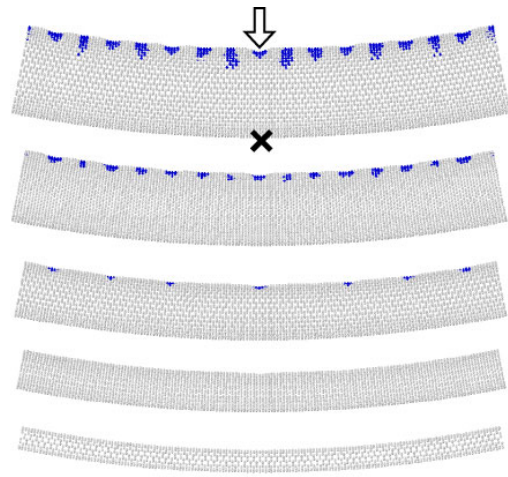


(b) VT5<sub>comp</sub> model

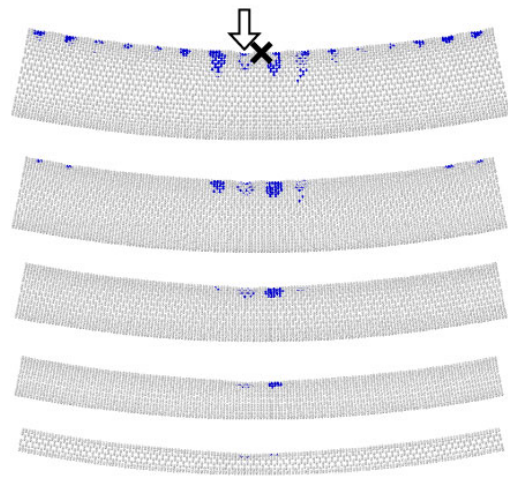
図 4 曲げモーメントの変化と原子弾性剛性係数の第 2 最小固有値 $\lambda_2^\alpha$ が負となる原子の割合変化 (曲げ変形)

た. 一方, (b) に示す曲げ応力が圧縮側に欠陥を有する VT5<sub>comp</sub> モデルでは, 図中左端の $\theta = 0.9 \text{ deg/nm}$  の時点ですでに $\lambda_2^\alpha < 0$  となる原子が存在している. しかしながら,  $\theta = 1.05 \text{ deg/nm}$  付近から急増に転じており, 曲げモーメントの増加傾向が線形から非線形に変化するタイミングとほぼ一致している. その後の増減傾向と曲げモーメントとの対応は (a) で示したものとほぼ同様である.

VT5<sub>ten</sub> モデルと VT5<sub>comp</sub> モデルの曲げモーメントのピークにおいて $\lambda_2^\alpha < 0$  となる原子の分布を図 5 に示す. 図では, 五つの層を分けて示しており, 各層内で着色して示された原子が $\lambda_2^\alpha < 0$  に対応する. また, 白抜きの矢印は局部座屈が生じる位置に対応し, ×印が欠陥位置に対応する. (a) の VT5<sub>ten</sub> モデルでは, 最外層において, 等間隔に $\lambda_2^\alpha < 0$  となる原子の分布が確認され, 第 4 層においてもほぼその真下に位置する領域にて同様の分布が確認できる. 一方で, 第 3 層になると,  $\lambda_2^\alpha < 0$  原子は一部領域のみでしか確認できず, 第 2 層と最内層では全ての $\lambda_2^\alpha$  が正であった. (b) の VT5<sub>comp</sub> モデルでも, 同様に最外層において, 等間隔に $\lambda_2^\alpha < 0$  となる原子の分布が確認されるが, (a) に比べるとその数は少ない. 一方で, そのほかの層においては, 欠陥がある付近のみにおいて,  $\lambda_2^\alpha$  が負となる原子が確認できる. そして, 局部座屈が生じる白抜きの矢印の位置においては, す



(a) VT5<sub>ten</sub> model at  $\theta = 1.16 \text{ deg/nm}$



(b) VT5<sub>comp</sub> model at  $\theta = 1.16 \text{ deg/nm}$

図 5 曲げモーメントピーク時における原子弾性剛性係数の第 2 最小固有値 $\lambda_2^\alpha$ が負となる原子の分布 (曲げ変形)

べての層に $\lambda_2^\alpha < 0$  の原子が確認できる. 以上のように, モデルによって座屈挙動が異なっているものも,  $\lambda_2^\alpha < 0$  が最も密に分布している領域において局部座屈が発生しており, 原子弾性剛性係数の変化を評価することで局部座屈の挙動を把握できることが示された.

### (3) 今後の展望

本研究によって, CNT の円筒形状が崩れるような座屈挙動について, 変形形態が異なっても, 原子弾性剛性係数  $B_{ij}^\alpha$  の固有値を評価することで, 同一の視点から座屈を評価することができることを明らかにした. これにより, CNT のモデル構造の違いにより臨界応力や臨界ひずみを比較することなしに, 座屈特性について統一的に議論が可能となる. 一方で, 本研究で取り扱ったモデル構造には限りがあったために, CNT のカイラリティの違いや欠陥構造の違い等による影響については更なる検討が必要である.

## 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 西村正臣, 分子動力学法による CNT の変形解析: 原子弾性剛性係数による座屈特性評価, 計算数理工学レビュー, 査読無し, Vol. 1, 2016, pp.31-41.
- ② M. Nishimura, Y. Takagi, M. Arai, Buckling Behavior and Atomic Elastic Stiffness in Defective Multi-Walled Carbon Nanotube under Axial Compression, Key Engineering Materials, 査読有り, Vol. 626, 2015, pp. 234-239, 10.4028/www.scientific.net/KEM.626.234.

[学会発表] (計9件)

- ① 西村正臣, 分子動力学法による CNT の変形解析: 原子弾性剛性係数による座屈特性評価, 日本計算数理工学会第30回計算数理工学フォーラム, 2016年3月18日, 京都大学.
- ② 西村正臣, 高橋直希, 多層 CNT の圧縮と曲げ変形における局部座屈の原子弾性剛性係数による検討, 日本機械学会北陸信越支部第53期総会・講演会, 2016年3月5日, 信州大学.
- ③ M. Nishimura, N. Takahashi, M. Arai, Local buckling and atomic elastic stiffness in multi-walled carbon nanotube under compression and bending, 3rd International Workshops on Advance in Computational Mechanics, 2015年10月12日~14日, KFC Hall & Rooms, Tokyo.
- ④ 西村正臣, 高木佑, 多層カーボンナノチューブにおける局部座屈と原子弾性剛性係数, 第20回分子動力学シンポジウム, 2015年5月22日, 山形大学.
- ⑤ 高木佑, 西村正臣, 荒井政大, 分子動力学法による欠陥を有する多層カーボンナノチューブの座屈挙動の検討, 日本機械学会北陸信越支部第52期総会・講演会, 2015年3月7日, 新潟工科大学.
- ⑥ 西村正臣, 野口直希, 分子動力学法による多層カーボンナノチューブの曲げ変形解析, 日本機械学会第27回計算力学講演会, 2014年11月22日~24日, 岩手大学.
- ⑦ M. Nishimura, Y. Takagi, M. Arai, Buckling Behavior and Atomic Elastic Stiffness in Defective Multi-Walled Carbon Nanotube under Axial Compression, The 12th Asia-Pacific Conference on Engineering Plasticity and Its Applications, 2014年9月1日~

5日, Kaohsiung (Taiwan).

- ⑧ 西村正臣, 欠陥を有する多層カーボンナノチューブの座屈挙動に関する分子動力学解析, 日本材料学会第63期第1回分子動力学部門委員会, 2014年7月23日, キャンパスプラザ京都.
- ⑨ 西村正臣, 和田朋樹, 荒井政大, 分子動力学法による多層カーボンナノチューブのねじり変形解析, 第19回分子動力学シンポジウム, 2014年5月16日, 福岡大学.

[その他]

ホームページ等

<http://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/profile/ja.yeTNbpkh.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

西村 正臣 (NISHIMURA, Masaomi)

信州大学・学術研究院工学系・講師

研究者番号: 40554580