静水圧におけるカーボンナノチューブの力学特性解析 Mechanical Properties of Carbon Nanotubes under Hydrostatic Pressure

○藤田 直樹 (信州大院), 夏木 俊明, 倪 慶清(信州大)
Naoki Fujita, Shinshu Univ., Ueda
Toshiaki Natsuki, Shinshu Univ., Ueda
Qing-Qing Ni, Shinshu Univ., Ueda

1. 緒言

カーボンナノチューブ (CNTs ; Carbon Nanotubes) は, 非常に微細かつ高いアスペクト比を有する材料であり, 力学的特性に優れ, 熱的特性および化学的特性にも安定性が高い特徴を有することが知られている^[1-2]. また, 円筒を入れ子状にした構造となっており, CNTs の種類は構成するチューブの数によって, 単層カーボンナノチューブ (SWCNTs ; Single-Walled CNTs) および多層カーボンナノチューブ (MWCNTs ; Multi-Walled CNTs) に分類されている.

しかし, CNTs は近年発見された新材料であり, 未だに解明されていない特性および特徴があるとされ, 静水圧における CNTs 挙動もその一つである. CNTs が有する高い材料特性はその特異な構造によるものなので, 座屈変形による不具合は大きいと推測できる, また, MWCNTs においては, 構成するチューブ間の距離が非常に小さいことが知られているため, チューブ間にファン・デル・ワールス (vdW ; van der Waals) 相互作用がはたらく. 静水圧を印加した際に MWCNTs に関しては最外層にはたらく圧力がこの vdW 相互作用によって内層に影響を及ぼすと考えられる.

そこで本研究では, 静水圧による座屈の臨界圧力を調査および vdW 相互作用への影響に関する調査を行った. しかし, CNTs が非常に微細な構造をしているため直接的な実験を行うことは至極困難であることから, CNTs をモデル化し, 固体弾性体理論^[1]により解析式を誘導して調査を行った.

2. 単層カーボンナノチューブ

2-1. 解析モデル

単層カーボンナノチューブの解析モデルは, 半径 r , 長さ l および厚さ t となる中空円筒とする. また, 座標系には軸方向 (x), 円周方向 (y) および半径方向 (z) をとり, 静水圧 P_{hy} によって生じる変位をそれぞれ u , v および w とする.

2-2. SWCNTs の臨界座屈圧力の誘導

解析モデルにおいて, 円筒モデルの一部である微小なシェールに着目する. 各方向の面内合力 $N_{x,y}$, 面外合力 $Q_{x,y}$ およびせん断合力 $N_{x,y}$ に関する釣合いを考え, それぞれ x , y および z 方向に関する平衡方程式を立てることにより, Eq. 1 が得られた.

$$\begin{aligned} & r^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{(1+\nu)r}{2} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial \theta} - \nu r \frac{\partial w}{\partial x} \\ & + r \phi \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x \partial \theta} - \frac{\partial w}{\partial x} \right) + \frac{1-\nu}{2} \frac{\partial u}{\partial \theta} = 0 \\ & \frac{(1+\nu)r}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial \theta} + \frac{(1-\nu)r^2}{2} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial \theta^2} - \frac{\partial w}{\partial \theta} + \alpha \left[\frac{\partial^2 v}{\partial \theta^2} \right. \\ & \quad \left. + \frac{\partial^3 w}{\partial \theta^3} + r^2 \frac{\partial^3 w}{\partial x^2 \partial \theta} + r^2 (1-\nu) \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \right] + 2\pi \phi \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = 0 \\ & r \nu \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial \theta} - w - \alpha \left[\frac{\partial^3 v}{\partial \theta^3} + (2-\nu)r^2 \frac{\partial^3 v}{\partial x \partial \theta^2} + r^4 \frac{\partial^3 v}{\partial x^2 \partial \theta} \right. \\ & \quad \left. + r^4 \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + 2r^2 \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial \theta^2} \right] - \phi \left(w + \frac{\partial^2 w}{\partial \theta^2} - 2\pi \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \right) = 0 \end{aligned} \quad (1)$$

ここで, ϕ は静水圧 P_{hy} を含む圧力関数であり, 計算の利便上に ϕ , λ および α は Eq. 2 とした.

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \frac{r \cdot P_{hy} (1-\nu^2)}{Et}, \quad \phi_2 = -\frac{N_x (1-\nu^2)}{Et}, \\ \alpha &= \frac{l^2}{12r^2}, \quad \lambda = \frac{r\pi}{l} \end{aligned} \quad (2)$$

ここで, E はヤング率, ν はポアソン比である.

次に, 座屈が生じた際の各方向における変位 u , v および w について考える. 解析モデルは薄肉円筒であるため, 座屈が生じる方向は軸方向および円周方向に限られる. そこで, 軸および円周方向における変位を Eq. 3 として表すことができる.

$$\begin{aligned} u &= A \sin n\theta \sin \frac{m\pi x}{l} \\ v &= B \cos n\theta \cos \frac{m\pi x}{l} \\ w &= C \sin n\theta \sin \frac{m\pi x}{l} \end{aligned} \quad (3)$$

ここで, θ は円筒断面内の角度, m および n はそれぞれ軸方向および円周方向における座屈モード, A , B および C は座屈によって生じるたわみである.

Eq. 1 に Eq. 3 を考慮することによって, Eq. 3 がみちびくことが求まった.

$$\begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} + K_1 \phi & L_{13} + K_2 \phi \\ L_{21} & L_{22} + K_3 \phi & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} + K_4 \phi \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \end{bmatrix} = 0 \quad (4)$$

$$\begin{aligned} L_{11} &= m^2 \lambda^2 + \frac{1-\nu}{2} n^2, \quad L_{12} = \frac{1+\nu}{2} nm \lambda, \quad L_{13} = \nu m \lambda, \\ L_{21} &= \frac{1+\nu}{2} nm \lambda, \quad L_{22} = \frac{1-\nu}{2} m^2 \lambda^2 + \alpha (1+n^2 + (1-\nu)m^2 \lambda^2), \\ L_{23} &= n + \alpha (n^3 + nm^2 \lambda^2), \quad L_{31} = \nu m \lambda, \\ L_{32} &= n + \alpha (n^3 + (2-\nu)nm^2 \lambda^2), \\ L_{33} &= 1 + \alpha (m^4 \lambda^4 + n^4 + 2n^2 m^2 \lambda^2) \end{aligned}$$

$$K_1 = nm \lambda, \quad K_2 = m \lambda, \quad K_3 = -m^2 \lambda^2, \quad K_4 = 1 - n^2 + m^2 \lambda^2$$

Eq. 4 における A , B および C は座屈によるたわみなので, $A=B=C=0$ とすれば座屈が生じずに円形の釣合いとなる. そのため, 座屈形の釣合いとなるためには Eq. 4 の左成分が 0 となる必要があり, このときの P_{hy} が座屈の臨界圧力となる.

3. MWCNT の解析

3-1. 解析モデル

本研究における静水圧が作用する方向と vdW 相互作用が作用する方向は両方共に半径方向であるため, これらを考慮に入れることにより各層に作用する圧力として 1 つの式にまとめることができる. そのため, MWCNTs の解析には半径方向 (r) および円周方向 (θ) に座標をとることで, i 層における MWCNTs の断面モデルを用い, これを Fig. 2 に示す. ここで, r_i は i 層目の半径, P_i は i 層に作用する圧力の総和, $P_{i(i+1)}$ および $P_{i(i-1)}$ は隣合う層から受ける vdW 力を表す.

解析に用いた材料特性に関して, ヤング率は 1 TPa, ポアソン比は 0.27, 層間距離は 0.34nm, 層の厚さは

0.34nm, 層の数は3とした。形状による影響を調査するため, パラメータは直径およびアスペクト比とした。また, 片方をパラメータとするとき, もう片方は固定値とし扱う。このとき, 固定値となる直径およびアスペクト比には, 座屈への影響が大きく出るために小さい値を用い, それぞれ4nm および10とする。

Fig. 2 Analysis model of multi-walled nanotube under radial pressure

3-2. WCNs の臨界座屈圧力の誘導

半径方向における平衡方程式より, 各層に働く圧力は静水圧および vdW 力によって得られ, Eq. (5)となる。

$$\begin{cases} P_1 = P_{21} \\ \vdots \\ P_i = P_{(i+1)} - P_{(i-1)} \\ \vdots \\ P_N = P_{hy} - P_{N(N-1)} \end{cases} \quad (5)$$

また, 各層に働く圧力は Eq. 6 で与えられる。

$$P_i = -Et \frac{\Delta w_i}{r_i^3} \quad (6)$$

ここで, Δw_i は半径方向の微小変化を表す。

vdW 相互作用力は vdW 係数 c_i を用いて得られ, Eq. 4 となる。

$$P_{(i+1)} = -P_{(i+1)} = c_i (\Delta u_i - \Delta u_{(i+1)}) \quad (i=1, 2, \dots, N-1) \quad (7)$$

ここで, 層間距離の変化による座屈への影響を検討するため, vdW 係数は一定ではないと仮定し, Lennard-Jones ポテンシャルより得られた Eq. 8 を用いた^[2]。

$$c_i = \frac{100\pi\epsilon\sigma^{12}r_i}{6d_{(i+1)}^{13}} \int_0^\pi \frac{d\theta}{(1-2\gamma_i \cos\theta + \gamma_i^2)^{13/2}} - \frac{560\pi\epsilon\sigma^6 r_i}{9d_{(i+1)}^7} \int_0^\pi \frac{d\theta}{(1-2\gamma_i \cos\theta + \gamma_i^2)^{7/2}} \quad (8)$$

ここで, γ_i は MWCNT の径比(r_i/r_{i+1}), d は原子間距離 (0.142 nm) を表し, ϵ (0.275×10^{-21} J) および σ (0.34 nm) は vdW ポテンシャルを表す。また, MWCNTs における vdW 力は斥力となるため, vdW 係数は正となる。

Eq. 5-8 より, 各層における P_{hy} について解くことで, この P_{hy} が i 層における座屈の臨界圧力 $P_{cr,i}$ となり, Eq. 9 が与えられる。

$$P_{cr,i} = P_i \cdot \prod_{k=1}^N \frac{1}{X_k} \quad (9)$$

$$\begin{cases} X_1 = \frac{c_1 r_1^2}{Et + c_1 r_1^2} \\ \vdots \\ X_j = \frac{c_j r_j^2}{Et + (c_{(j-1)} + c_j) r_j^2 - c_{(j-1)} r_{(j-1)}^2 \cdot X_{(j-1)}} \\ \vdots \\ X_N = \frac{Et}{Et + c_{(N-1)} r_{(N-1)}^2 - c_{(N-1)} r_{(N-1)}^2 \cdot X_{(N-1)}} \end{cases} \quad (j=2, 3, \dots, N-1)$$

4. 結果および考察

4-1. 直径による座屈への影響

MWCNTs の直径による座屈挙動への影響を座屈モードを用いて表し, 解析結果を Fig. 3 に示した。Fig. 3 より, 直径が小さいほど臨界圧力が高くなり, 安定することが分かった。軸方向の座屈モード(m)の増加に伴って円周方向の座屈モード(n)による圧力曲線は交差することが見て取れた。このことから, 直径が大きい MWCNTs において, 軸方向の座屈が生じている際には, 円周方向の座屈は高いモードで生じることが分かった。また, この現象は m の大きいほど顕著に現れた。

Fig. 3 The influence of nanotube diameter ($m=3$)

4-2. アスペクト比による座屈への影響

MWCNTs のアスペクト比による座屈挙動への影響を座屈モードを用いて表し, 解析結果を Fig. 4 に示した。解析結果より, アスペクト比が約 5 以下において臨界圧力が急激に大きくなった。このことから, アスペクト比がある一定の値より小さくなると MWCNTs の安定性は急激に良くなることが分かった。また, アスペクト比が大きくなるにつれて臨界圧力は一定の値へと収束していく傾向も見られ, Fig. 4 より $n=3$ のとき座屈の臨界圧力は 24GPa となった。

Fig. 4 The influence of nanotube aspect ratio ($n=3$)

5. 結論

本研究では SWCNTs および MWCNTs に関して静水圧における座屈の臨界圧力について解析を行った。

CNTs は, 直径またはアスペクト比が小さいほど座屈が生じにくく, 高圧下においても安定することが分かった。また, 直径およびアスペクト比が大きい場合, 座屈の臨界圧力は一定の値へと収束することが分かった。軸方向における座屈モードについて, 形状によって座屈が生じる順に変化が生じることが分かった。また, この変化はアスペクト比の方が影響は大きい。

参考文献

- [1] P. Timoshenko, James M. Gere, Theory of elastic stability, kogakusha (1961)
- [2] H.-S. Shen, C.-L. Zhang, Phys. Rev. B 74, 035410 (2006)