

フラーレンを添加した金属材料の創製と評価に関する実験的研究

豊橋技術科学大学 生産システム工学系

助手 増山圭一

(平成7年度奨励研究助成 AF-95032)

1. 緒言

C₆₀やC₇₀等の炭素クラスター(フラーレン)は、グラファイト、ダイヤモンドに次ぐ3番目の炭素の同素体である。C₆₀は1970年大澤¹⁾によりその存在が示唆され、1985年Kroto²⁾らによりその作製方法が明らかにされた。近年、金属をその中に内包したフラーレンの発見³⁾やカリウム等のアルカリ金属をドープさせたフラーレンから超伝導性⁴⁾ 見い出されるなど多くの研究が行われている。

本研究は、フラーレンを添加した金属材料の作製法と材料の特性を明らかにすることを目的として、C₆₀(C₇₀が一部混ざっている)カーボンフラーレン粉末と金属粉末(Al, Cu, Fe)とをメカニカルアロイング(MA)した。そして、それをプラズマ焼結により固化成形し、成形した試料について硬度測定を行い、従来の合金のそれと比較した。

2. 実験方法

グラファイト電極を用いたアーク放電法⁵⁾によりカーボンすすを作製し、溶液にトルエンを用いてソックスレイ抽出器により、すす中に混ざっているフラーレンを抽出した。さらにエバポレーターによりそのトルエン溶液の濃縮を行ない、粉末状のフラーレンを得た。フラーレン粉末と金属粉末のMAに先立って、まずフラーレンの分子構造がミリングに対して安定であるのかを調べる目的で、フラーレン粉末(C₆₀:C₇₀=87:13)(今後これを(C₆₀,C₇₀)と表す)のみのメカニカルミリング(MM)を行った。MM処理は回転式のボールミルを使い、ステンレス製の容器(容量1700ml,内径128mm)に直径9.5mmステンレス鋼球3.6kgとフラーレン粉末4.76g(ボール/粉末重量比

≒756)を入れ、アルゴン雰囲気下で回転速度95±1rpmで行った。なお、本研究ではミリング助剤は使用していない。所定時間ミリングした粉末を0.5gずつサンプリングし、残りの粉末をポットに戻してミリングを続行した。MM処理した粉末についてX線回折、液体クロマトグラフィおよび赤外線吸収スペクトル分析による相の同定とTEMによる組織観察を行った。次にフラーレン粉末と金属粉末のMAは、供試粉末として市販のAl粉末(平均粒径180μm以下)、Cu粉末(平均粒径75μm以下)およびFe粉末(平均粒径150μm以下)をそれぞれフラーレン粉末と金属粉末がM(M=Al,Cu,Fe)99.7(C₆₀,C₇₀)0.3(mol%)の組成比になるように配合して行った。さらに、添加したフラーレンと等しい割合(M84.3C15.7(at%))グラファイト粉末(平均粒径5μm以下)を金属粉末と混ぜてMA処理し、フラーレンの場合との比較を行った。MA条件は先のフラーレン粉末のMMの場合と同じであるが、粉末のポットへの投入量は36g(ボール/粉末重量比=100)とし、所定時間MA後全量を回収した。MA処理した粉末についてX線回折およびNMRによる相の同定とTEMによる組織観察を行った。プラズマ焼結は外形60mm,内径25mmのカーボン治具を用いて、MA粉末8gを治具内に入れ、大気中で4,5回のタッピングを行った後、装置を10⁻²Pa程度に真空引きし、50MPaの真空加圧焼結を行った。なお、焼結温度はAl-(C₆₀,C₇₀)の場合、773K(加熱速度0.83K/s)、Cu-,Fe-(C₆₀,C₇₀)の場合、1173K(加熱速度1.5K/s)でそれぞれ行った。保持時間は所定の温度に到達してから300sとした。得られた焼結体についてX線回折、硬さ測定およびSEMによる組織観察を行った。

3. 実験結果

3.1 (C₆₀,C₇₀) 粉末のMM

フラーレン粉末のミリング前後における透過電子顕微鏡 (TEM) 観察の結果を Fig.1 に示す。本研究で用いたフラーレン原料粉末は 0.1 から 1 μ m 程度の粒径である。これを 360ks ミリングすると粉碎が起こり、0.1 μ m 以下の粉末となることがわかる。

Fig.2 にミリング時間に伴う X 線回折パターンの変化を示す。ミリング前のフラーレン粉末 (C₆₀,C₇₀) の結晶は、Fleming⁶⁾ らにより報告されているとおり fcc の結晶構造をしている。この回折パターンの各ピークの位置や相対強度は、純粋の C₆₀ についての報告^{7) -8)} とよく一致しており、格子定数は 14.22 Å であった。ミリング時間が 18ks になると既にピークがブロード化しており、粉末が微細化したことが分かる。360ks までミリング行っても結晶のピークは残っており、C₆₀ 結晶の fcc 構造は保たれている。

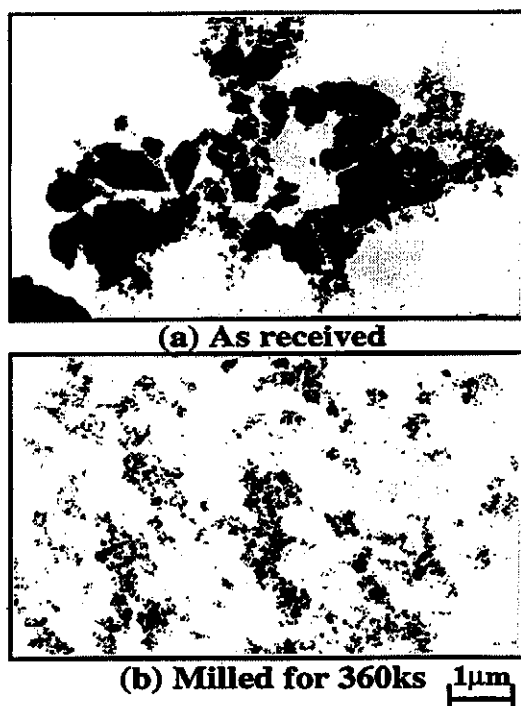


Fig.1 TEM micrographs of the crystalline fullerene (C₆₀,C₇₀) before (a) and after 360ks milling (b).

次に液体クロマトグラフィーを使ってミリングに伴うフラーレンの分子構造の変化を調べた。この結果を Fig.3 に示す。液体クロマトグラフィーは、試料溶液中の各成分と吸着材との親和力の差により、試料中の各成分を分離し、その吸着時間差ごとのピークの相対強度比から試料中の各成分の割合を求めるものである。Fig.3 (a) は出発材のフラーレン粉末の結果で、Fig.3 (b) は 360ks ミリング後のものである。これまでの研究から吸着時間が 7.2 分、9.5 分のピークは C₆₀, C₇₀ にそれぞれ対応するものであることが知られており、図中のピーク面積は測定粉末中に含まれる C₆₀, C₇₀ および他のフラーレンの体積割合を示している。両者を比較すると、360ks のミリングにより C₆₀ の体積割合はミリング前の割合の約半分になるが、C₇₀ の体積割合はほとんど変化していないことがわかる。また、ミリング前には認められなかったピークがミリング後の吸着時間 14.6 分付近に現れている。これ

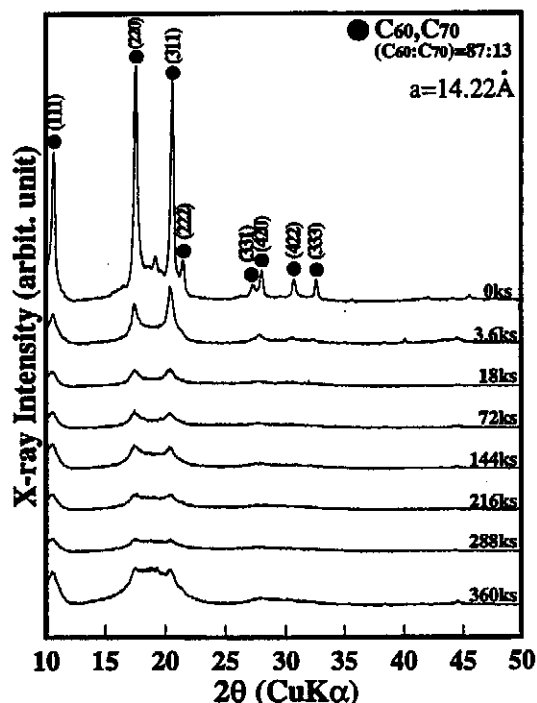


Fig.2 X-ray diffraction patterns of crystalline fullerene (C₆₀,C₇₀) after various milling times.

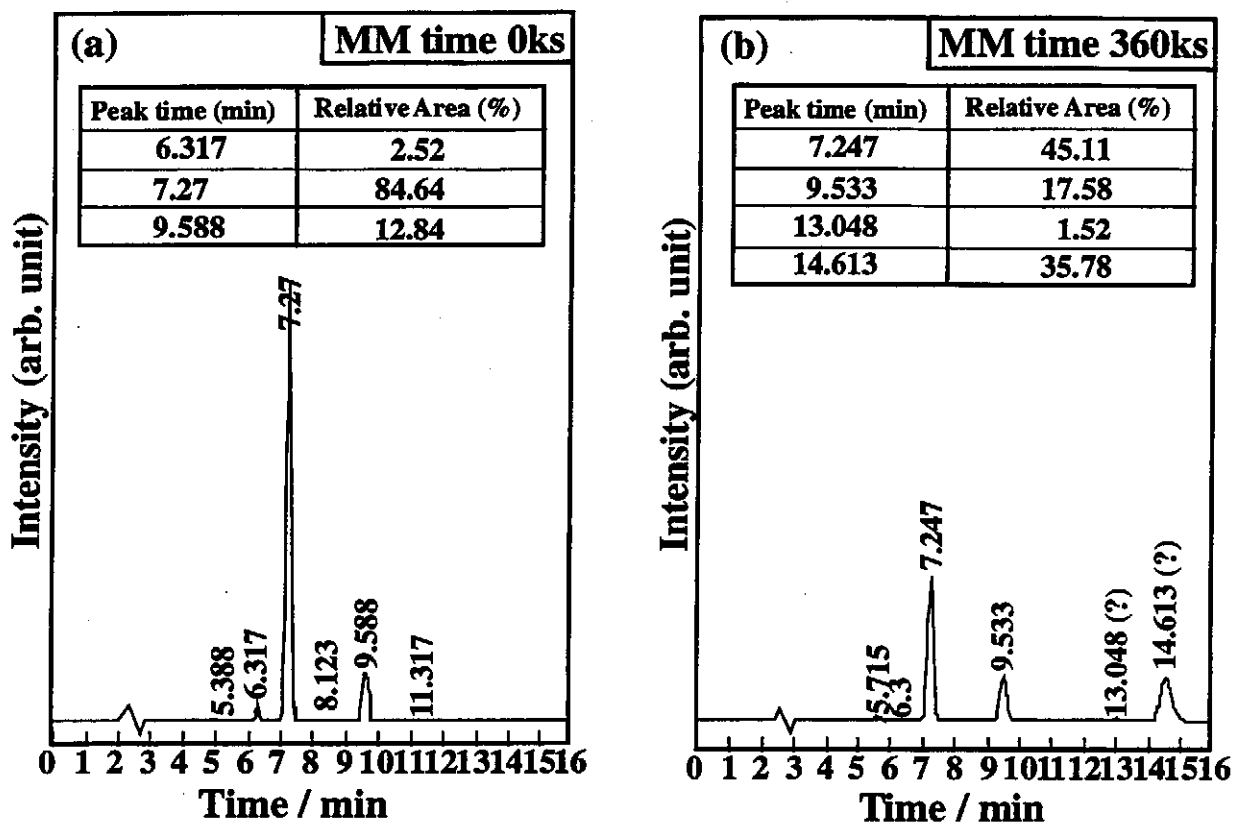


Fig.3 Chromatograms of the fullerene before (a) and after 360ks milling (b)

は、その位置から判断してC₆₀の二量体 (C₁₂₀) に対応すると思われる。各ミリング時間の粉末について各ピークの相対面積を求め、ミリング時間に対してプロットしたものをFig.4に示す。ミリング時間の増加とともに試料中に含まれるC₆₀相対割合が徐々に減り、それと同時にC₆₀の二量体 (C₁₂₀) に対応すると思われる体積割合が増加している。以上のことからフラーレン粉末のみのMMでは、ミリングによってC₆₀の一部が二量体になるものの、フラーレンの分子構造そのものはグラファイトに分解することなく安定に残ることが判明した。また赤外線吸収スペクトル (IR) の観察の結果も360ksミリング後にC₆₀, C₇₀が残ることを示した。

3.2 フラーレン粉末と金属粉末とのMA

Alとフラーレンの混合粉末を180ksおよび720ksMA処理した粉末のTEM観察結果をFig.5

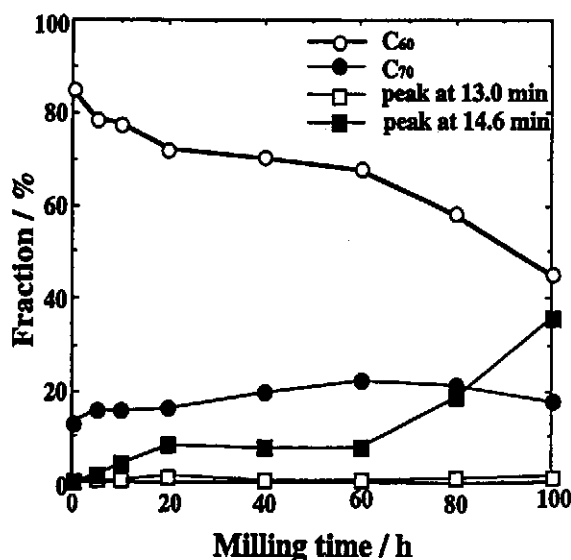


Fig.4 Change in fraction of various fullerenes by ball milling time.

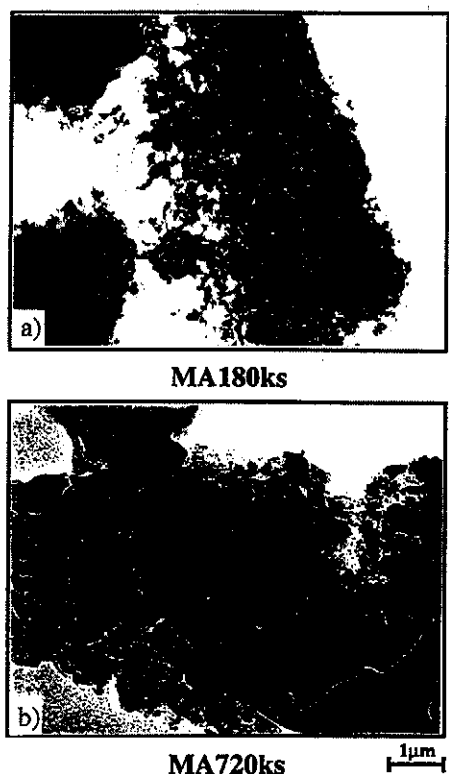


Fig.5 TEM micrographs of the $\text{Al}_{99.7}(\text{C}_{60}, \text{C}_{70})_{0.3}$ milled for (a) 180ks, (b) 720ks powders.

に示す。写真中、黒く見えるのがフラーレン結晶粉末であり、白く見えているのがAl結晶粉末と思われる。これよりミリング時間の増加とともに、フラーレン粉末は微細になりAl中に分散していくものの、720ksMA後もフラーレンの結晶は0.2 μm 程度の大きさで残ることが分かった。

Al-フラーレン、Al-グラファイトのMA粉末のX線回折パターンをFig.6に示す。MA360ksでは明瞭なAlの回折ピークの他にフラーレン結晶のピークはほとんど消失して、720ksMA処理するとAlの回折ピークのみが認められた。これは添加したフラーレンやグラファイトの量が少ないことと、粉末そのものがミリングにより微細化したためと考えられる。Al-フラーレン及びAl-グラファイトMA粉末の焼結体のX線回折パターンをFig.7に示す。フラーレンを添加したMA粉末から作製した焼結体およびグラファイトを添加したMA粉末から作製した焼結体は、ともにAlの明瞭な回折ピークの他に Al_4C_3 の化合物に対応する

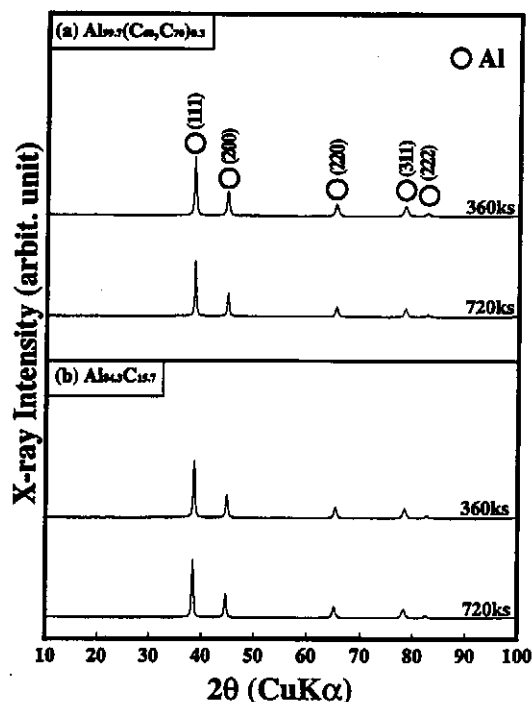


Fig.6 X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Al}_{99.7}(\text{C}_{60}, \text{C}_{70})_{0.3}$ (mol%) and (b) $\text{Al}_{84.3}\text{C}_{15.7}$ (at%) powders milled for various MA times.

ピークが見られる。このことからAl-フラーレンの場合は、フラーレンが加熱により分解し炭化物が生成したものと考えられる。

Fe-フラーレン及びFe-グラファイトMA粉末の焼結体のX線回折パターンをFig.8に示す。Alの場合と同様にフラーレンおよびグラファイトを添加した焼結体のどちらにおいても Fe_3C の生成が認められた。

以上のことからAlやFeのように炭化物を生成する元素とフラーレンをMAした粉末を焼結させると、フラーレンが分解して炭化物を作るものと思われる。

次に、炭化物を作らない金属であるCuを用いてCu-フラーレンおよびCu-グラファイト混合粉末についてMAを行った。MA粉末の焼結体のX線回折パターンをFig.9に示す。Cu-フラーレン、Cu-グラファイトの両方の場合でCuの回折ピーク以外は認められない。MA処理の段階で添加したフラーレン結晶粉末が焼結体中でいかなる形で存在するのかを明らかにする目的で核磁気共鳴 (NMR) 分析とTEM

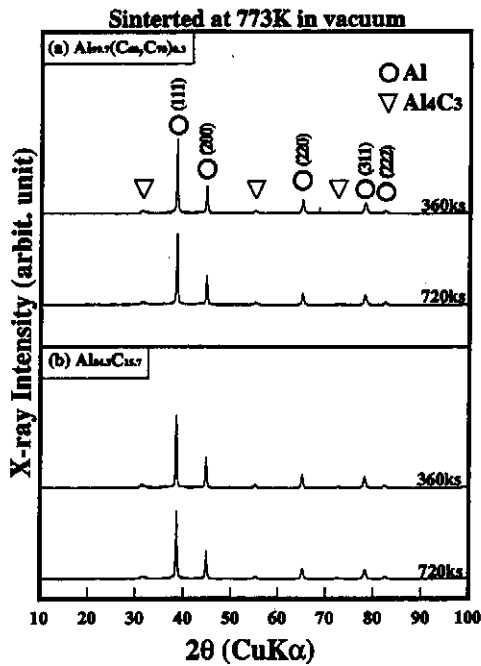


Fig.7 X-ray diffraction patterns of sintered compacts. (a)Al99.7(C60,C70)0.3 (mol%), (b)Al84.3C15.7 (at%).

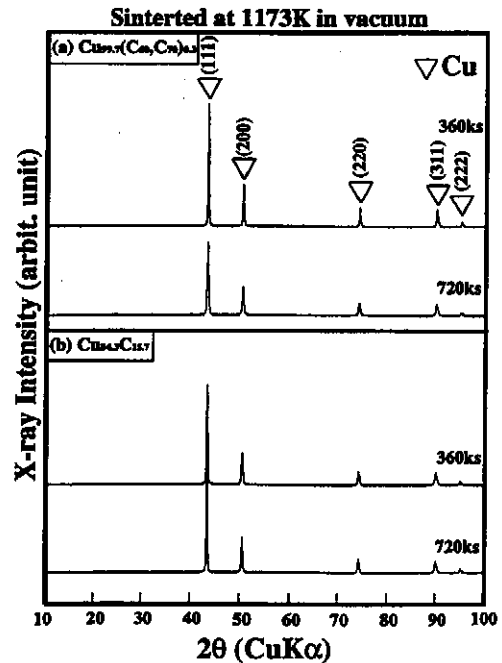


Fig.9 X-ray diffraction patterns of sintered compacts. (a)Cu99.7(C60,C70)0.3 (mol%), (b)Cu84.3C15.7 (at%).

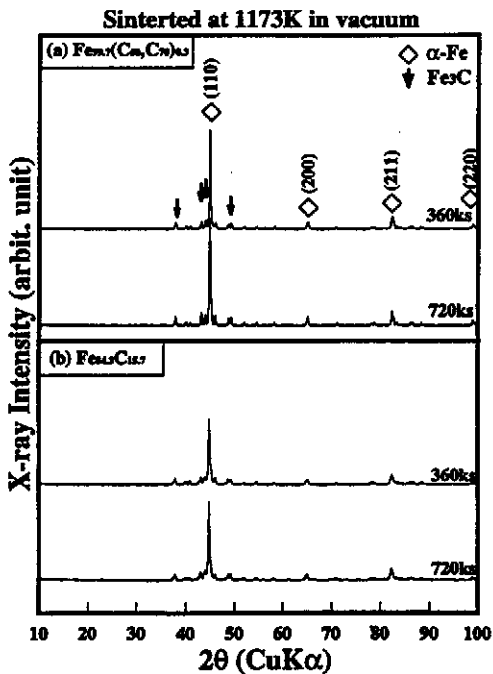


Fig.8 X-ray diffraction patterns of sintered compacts. (a)Fe99.7(C60,C70)0.3 (mol%), (b)Fe84.3C15.7 (at%).

観察を行った。

Fig.10に¹³Cを用いた核磁気共鳴 (NMR) の測定結果を示す。Fig.10 (a) は原料粉末である (C60,C70) のもので、150ppm 付近に鋭いピークを示す。これは従来報告されているC60の結果と一致する。一方、Cu99.7 (C60,C70) 0.3 (mol%) の組成比で720ksMAを行った試料では、明瞭なピークは認められない。この原因として、1) Cuに添加した (C60,C70) 粉末の添加量が少ない (0.3mol%) こと、2) Cu原子とC原子の相互作用により共鳴ピーク位置や強度が変化したこと、および3) フラーレンがグラファイトに変化したことなどが考えられる。次に720ksMA 処理したCu99.7 (C60,C70) 0.3 (mol%) の試料のTEM 観察を行った結果をFig.11に示す。写真上部の黒く見られるものがMA粉末であり、その下側に粒径が20-100nm程度の球状のCu粒子と、網状のグラファイトが、またMA粉末の外側に粒径が20nm以下のCu超微粒子が認められる。また網状のグラファ

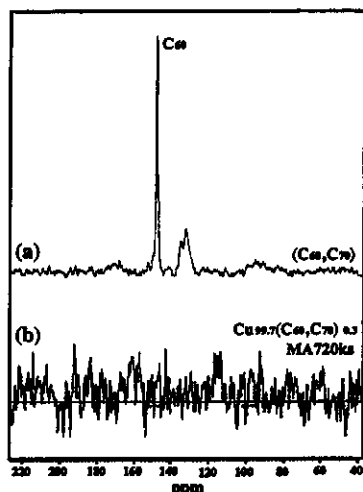


Fig.10 ^{13}C NMR spectra of (a)(C₆₀,C₇₀) and (b)Cu_{99.7}(C₆₀,C₇₀)_{0.3} (mol%) milled for 720ks.

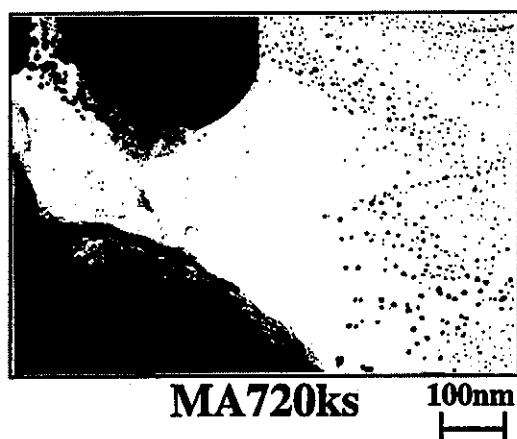


Fig.11 TEM micrographs of the Cu_{99.7}(C₆₀,C₇₀)_{0.3} (mol%) milled for 720ks.

Table 1 Vickers hardness of the pure metals and sintered compacts milled for 720ks.

Metal (Sinter. temp.)	Pure metal	M99.7 C60 0.3	M84.3C15.7
Al (723K)	21 Hv	186 Hv	135 Hv
Cu (1173K)	58	132	146
Fe (1173K)	100	679	689

イトは写真下側にも観察された。なお、これらのCuの超微粒子の生成および網状のグラファイトはTEM観察中に生成するのが観察されたものである。つまり、Cu超微粒子は、MA粉末中のCuが電子線により加熱され、蒸発した結果生じたものと考えられる。またMA粉末中ではCuとグラファイトの分離がおり、Cuは球状化し、フラーレンは網状グラファイトへと変化した。これらの現象は、宮沢ら⁹⁾の報告とも一致する。以上のことからTEM観察したCu-フラーレンMA粉末中のフラーレンはTEM観察後にはグラファイトに分解することが判明した。ただし、添加したフラーレンの分子構造が、MA後の粉末中でどのような状態であるのかはNMRおよびTEM観察のいずれの分析においても同定できなかった。

Al、FeおよびCuにフラーレン、グラファイトを添加し、720ksMA処理後、焼結させた焼結体の硬度をTable 1に示す。純金属と焼結体の硬さを比較すると、金属元素の種類によらずフラーレンやグラファイトを添加することにより硬くなることが認められた。この要因としてAl、Feの場合は、炭化物の生成が考えられるが、Cuの場合、その強化機構は焼結体中のフラーレンの状態が明らかでないのが現在のところ不明である。また、焼結体の硬さをフラーレンとグラファイトで比較すると、Alにフラーレンを添加したものの方がより硬くなっている。これはAl₄C₃の析出物の大きさがグラファイトの場合よりも細かいためと考えられるが、より詳細な検討が必要である。FeおよびCuの場合は、両者の間で差異は認められない。Cuにフラーレンおよびグラファイトをそれぞれ添加したものの中で、その焼結体の硬さに差異が認められなかったことからCu中におけるフラーレンはグラファイトに分解している可能性が考えられる。

4. 結言

本研究では、フラーレン粉末 (C₆₀,C₇₀= 87:

13) のみのMMと、金属元素 (M=Al, Cu, Fe) 粉末とフラーレン粉末とをM99.7 (C60, C70) 0.3 (mol%) の組成比でMAを行った。MM後の粉末についてフラーレン分子構造のミリングに対する安定性を調べた。また、MA後の粉末をプラズマ焼結し、硬度測定も行った。得られた主な結果は以下のようである。

(1) フラーレン粉末は360ksまでのMM処理によってもそのfcc構造は保たれる。しかし、ミリング時間の増加とともにC70の相対割合はほとんど変わらないが、C60の相対割合が減じ、C60の二量体と思われるものが生成する。
(2) 炭化物を生成する元素であるAlおよびFeとフラーレン粉末をMAし、焼結させると、フラーレンは分解してAl₄C₃とFe₃Cがそれぞれ生成した。

謝 辞

本研究は、研究費として天田金属加工機械技術振興財団の助成を受けたことを記し、謝意を表します。

文 献

- 1) 吉田善一, 大澤映二: 化学, 25, (1970), 854.
- 2) H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl and R.E.Smalley : Nature, 318, (1985), 162.
- 3) Y.Chai, T.Guo, C.Jin, R.E.Haufler, L.P.F.Chibante, J.Fure, L.Wang, J.M.Alford and R.E.Smalley : J. Phys. Chem., 95, (1991), 7564.
- 4) A.F.Hebard, M.J.Rosseinsky, R.C.Haddon, D.W.Murphy, S.H.Glarum, T.T.M.Palstra, A.P.Ramirez and A.R.Kortan : Nature, 350, (1991), 600.
- 5) W.Kratschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos and D.R.Huffman : Nature, 347, (1990), 354.
- 6) R.M.Fleming : Proc.of Materials Research Soc., Cluster and Cluster-Assembled Materials, ed. R.S.Averback et al., Pennsylvania vol.206, (1991), 691.
- 7) 加藤正人, 桜井孝二, 山本和典, 船坂英之, 鹿野詳晴, 石黒敏明, 和田幸男, 岸本洋一郎: 第2回C60総合シンポジウム講演要旨集, (1992), 75.
- 8) 相原惇一: 化学, 46, (1991), 830.
- 9) 宮沢薫一, 徳光和人, 伊藤邦夫, 石田洋一 : 粉体粉末冶金協会平成7年度秋季大会講演概要集, (1995), 163.