

**C<sub>60</sub> バルク体の高圧力成形とその機械的性質\***松室昭仁\*<sup>1</sup>, 高田喜章\*<sup>2</sup>, 高橋 裕\*<sup>3</sup>  
近藤 巖\*<sup>4</sup>, 妹尾允史\*<sup>3</sup>**Mechanical Properties of C<sub>60</sub> Bulk Materials Sintered under High Pressure**Akihito MATSUMURO, Yoshiaki TAKADA, Yutaka TAKAHASHI,  
Iwao KONDO and Masafumi SENOO

Bulk samples of C<sub>60</sub> were consolidated by means of the high-pressure technique at pressures of up to 5.4 GPa and temperatures of up to 800°C. The as-pressed samples showed pressure-induced phase transition related to the polymerization. After annealing in a vacuum atmosphere, they converted to the normal phase C<sub>60</sub>. The mechanical properties such as elastic moduli, compressive strength, hardness, friction coefficient and wear rate were measured. The results indicated the improvement of the mechanical properties in the polymerized phase sample in comparison with the normal phase sample. It was due to the new covalent bond among neighboring molecules in the polymerized phase.

**Key Words:** Fullerene, High Pressure Sintering, Mechanical Properties, Phase Stability, Polymerization

## 1. 緒 言

フラーレン(C<sub>60</sub>)は、1985年に発見された新物質で、炭素原子間の結合がsp<sup>2</sup>とsp<sup>3</sup>結合からなる特異な籠型構造を持つ分子である<sup>(1)</sup>。そして、分子同士のファン・デル・ワールス力によりfcc固体を形成する。

これまで、La等を内包した金属内包フラーレン<sup>(2)</sup>、カリウムドーパされたK<sub>x</sub>C<sub>60</sub>での18Kの超伝導転移<sup>(3)</sup>、紫外線重合によるポリマー化フラーレン<sup>(4)</sup>、さらに高圧力合成では結晶相のポリマー化フラーレン<sup>(5)</sup>やダイヤモンド以上の硬度を持つ物質<sup>(6)</sup>など多くの研究がなされている。工学的応用として新たな超伝導材料、超硬質材料、低摩耗・摩擦材料ばかりでなく、球状のフラーレン分子をマイクロベアリングとする究極技術への利用の期待もなされている。

しかし、通常の試料は粉体や薄膜で得られるためバルク体に関する諸物性、特に機械的性質はほとんど解明されていない。単結晶の作製に関する報告例<sup>(7)</sup>はあるが、せいぜい1 mm程度のものであるため、精度のよい測定は困難である。

これまで、著者らは5.4 GPaで高圧力合成されたポリマー化フラーレンの重合モデルの提唱および常圧熱処理における回復過程について報告した<sup>(8)</sup>。本研究はこれに引き続くもので、5.4 GPaの高圧力を発生できる立方型高圧力発生装置によりC<sub>60</sub>粉末からバルク体の作製の可能性を検討した。得られた試料について結晶構造の同定および温度に対する相安定性の評価を行った。そして、密度、弾性係数、摩擦特性、圧縮強度の機械的性質の測定を行い、バルク体としての性質を明らかにするとともに結晶構造との相関についても明らかにした。

## 2. 実験方法

2.1 バルク体試料の作製 C<sub>60</sub>粉末は、Term社製、純度99%を用いた。精製時に使用する有機溶

\* 1996年3月8日 日本機械学会東海支部第45期総会講演会において講演、原稿受付 1996年9月2日。

\*<sup>1</sup> 正員、名古屋大学大学院工学研究科 (☎464-01 名古屋市千種区不老町)。

\*<sup>2</sup> 名古屋大学大学院。

\*<sup>3</sup> 正員、三重大学工学部 (☎514 津市上浜町1515)。

\*<sup>4</sup> 正員、大同工業大学 (☎457 名古屋市南区大同町2-21)。

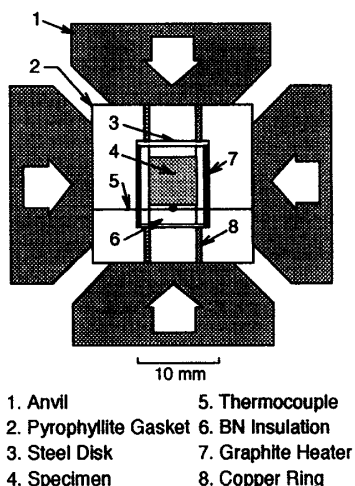


Fig. 1 Schematic illustration of sample test assembly.

媒が不純物として残っているため、真空炉 ( $1 \times 10^{-5}$  Torr)において400°Cで2時間の前処理を施した。この粉末をハンドプレスにて荷重1 tonで直径6 mm、高さ数 mmの円柱体に仮成形し、図1に示す高圧力セルに組み込んだ。試料への不純物の混入を防ぐために、h-BNおよびカーボンヒーターは1000°C、2時間の加熱を真空炉で施したものを、パイロフィライトは、水分を除去するために大気雰囲気中で500°C、1時間の加熱したものを用いた。高圧力セル中の熱電対はクロメル-アルメルを用いた。この圧力セルを立方型加压装置(DIA-15)に組み込み、目的の圧力、温度で一定時間保持し、その後、電流を遮断することで急冷した。成形条件は圧力3および5.4 GPa、温度は室温から800°C、保持時間は2~10時間とした。

## 2・2 結晶構造、結合状態および相安定性の評価

試料の結晶構造は、X線源にCu-K<sub>α</sub>を用いたディフラクトメータによるX線回折、および透過型電子顕微鏡(TEM)により同定した。X線回折装置はMac Science M03XHFを使用した。TEM観察は日立H-9000を用い、加速電圧は300 kVとした。試料をアルコール中で粉碎し、上澄み液をマイクログリッド上にすくい取り観察を行った。結合状態はフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)により調べた。FT-IR装置は、PERKIN ELMER SPECTRA2000を用い、透過法により測定した。成形体を粉末にした後、赤外線に対して透明なKBr粉末と混合し、空気や水分の混入を防ぐためロータリーポンプで真空排気しながら錠剤成型器に

より荷重2 tonで加压成形した。

相安定性の評価には、理学示差熱天秤TG-8110を用いた。昇温速度は10°C/minで、標準試料はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた。成形性、欠陥の有無等の組織観察は、日立S-2100A走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。

## 2・3 機械的性質の評価

密度は、純水を媒体としたアルキメデス法により測定した。ビッカース硬さは、明石製作所MVK型微小硬度計を用い、荷重は200 gとした。

弾性係数は自由振動の多モード共振法<sup>(9)</sup>により測定した。共振振動数は低周波数側から8~10モードを測定した。本試料は多結晶体であるため、均質立方体と見なして2つの独立な縦弾性係数Eとポアソン比 $\nu$ を求めた。横弾性係数Gは、 $G = E / \{2(1 + \nu)\}$ の関係より算出した。測定中の温度は20±1°Cであった。

摩擦係数および比摩耗量は、ディスクオンフラット型摩擦試験装置により測定した。SKD11製のディスクを垂直荷重1.0 Nで試料に対して負荷し、摩擦速度52 mm/secで30秒間摺動させた。摩耗量の測定は、小坂研究所SE-3H表面形状測定機を用い、摩耗痕断面形状から測定した。

圧縮試験は島津ロードセル型万能試験機RH-10を用いた。ひずみ速度は $1.7 \times 10^{-4}$  /secとし、無潤滑で測定を行った。応力-ひずみ線図より破壊時の最大応力を圧縮強度とした。

## 3. 実験結果および考察

### 3・1 結晶構造の同定

図2に5.4 GPaで成形した試料のX線回折パターンを示す。室温で成形された試料のものは処理前のC<sub>60</sub>粉末と一致し、格子定数14.2 Åのfcc構造で高圧力成形による構造の変化は観察されなかった。200, 400, 600°Cで作製した試料は、それぞれ格子定数が13.5, 13.3, 13.2 Åのfcc構造で同定され、成形温度の上昇に伴って回折ピークが高角度側にシフトし、通常のC<sub>60</sub>結晶相では禁制の(200)回折ピーク(矢印)の出現が観測された。そして、800°Cでグラファイトに分解した。いずれの成形温度でもIwasaら<sup>(5)</sup>の報告にある菱面体構造は観測されなかった。また、3 GPaでは成形温度に対する結晶構造の変化は5.4 GPaと同様であった。図3に他の成形条件(成形圧力、保持時間)と格子定数の関係を示す。成

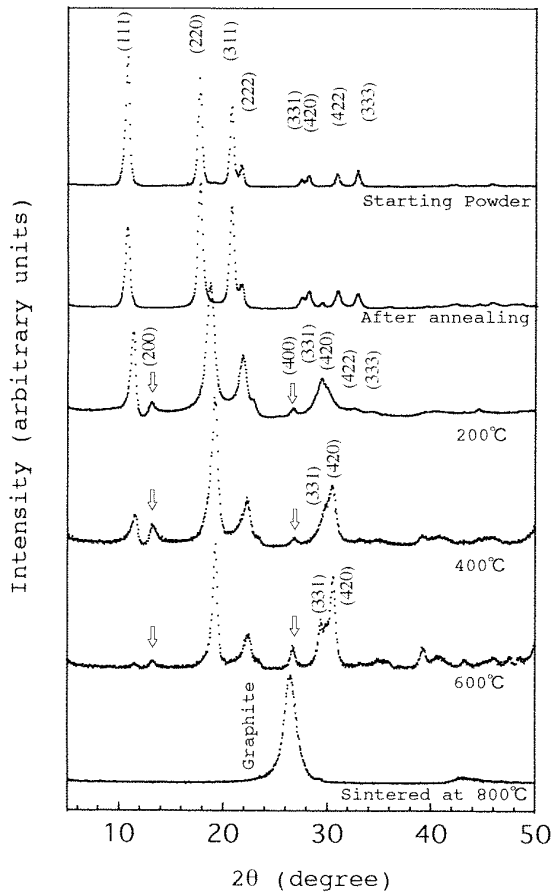


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of consolidated sample at 5.4 GPa as a function of sintering temperature.

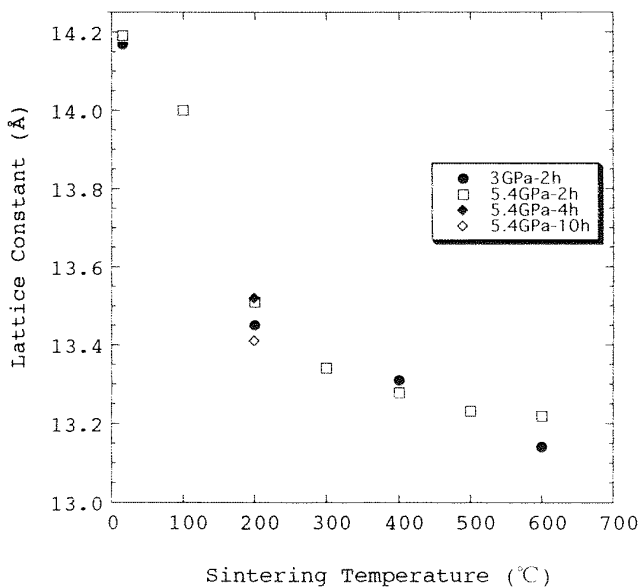


Fig. 3 Variation of lattice constants as a function of sintering conditions.

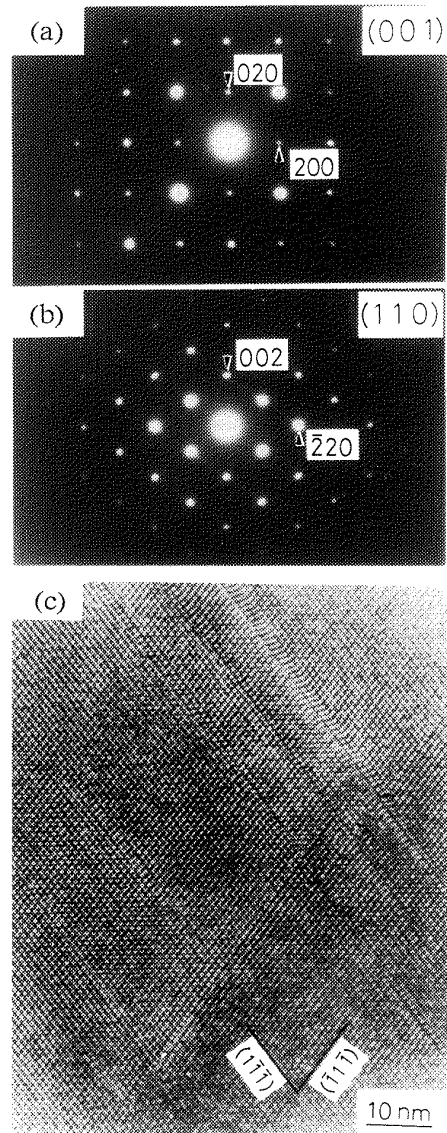


Fig. 4 Transmission electron micrographs of pressure treated C<sub>60</sub>: (a) electron diffraction pattern from [001] direction, (b) electron diffraction pattern from [110] direction, (c) high-resolution image.

形温度の上昇に伴い、格子定数が減少し、400 °C以上ではその変化は小さく、漸近傾向にあった。一方、成形圧力と保持時間による影響は小さかった。これらの結果から、圧力効果により隣接する分子間距離が短くなり、温度上昇に伴い隣接する分子間相互の新たな共有結合（重合反応）によるポリマー化が促進され、格子定数が減少すると考えられた<sup>(8)</sup>。また、高圧力下では400 °Cで重合反応がほぼ完了すると考えられた。

図4に5.4 GPa、400 °Cで成形した試料の電子線回折図形と高分解能TEM像を示す。結晶構造はfcc構造で説明され、X線回折実験結果と同様に200回折斑点が明瞭に観察される。そして、積層欠陥や双晶が少な

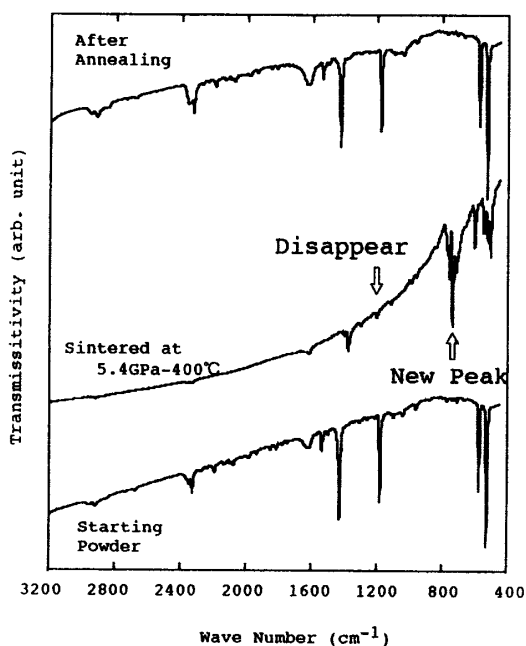
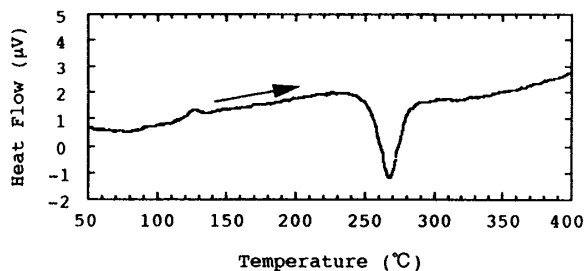


Fig. 5 Variation of infrared absorption spectra.

Fig. 6 Thermal analysis spectrum for pressure treated C<sub>60</sub>.

く、結晶性の良い試料であることがわかる。

成形前と、5.4 GPa、400 °Cで成形した試料及びそれをアニールして得られた試料の赤外吸収スペクトルを図5に示す。高圧成形前では、通常のC<sub>60</sub>粉末に対応する明確な4本の吸収ピークが観測されるが、成形後では、500 cm<sup>-1</sup>、750 cm<sup>-1</sup>、1180 cm<sup>-1</sup>、1400 cm<sup>-1</sup>付近にスペクトルの変化が観察された。これらの吸収スペクトルの結果は常圧力下で得られるC<sub>60</sub>分子間のファンデルワールス結合とは異なる形態を意味し、上述の重合反応によるポリマー化に対応するものと考えられる。さらに、成形前とアニール後の試料のスペクトルは同一のものであり、アニールによって構造が回復することが確認できた。

高圧成形により得られた相の温度に対する安定性を調べるため、示差熱分析を行った。図6に示すように230~280 °C付近で吸熱ピークが観測された。そして、加熱後の試料のX線回折パターンは通常得られる構造に回復した(図2)。従って、この吸熱ピークは回復に対応するもので、その変化に伴うエンタルピー変化は13.5 J/gであった。

3・2 バルク体試料の成形性 高圧成形によって最大約φ6×6 mmの円柱体バルク試料を得ることができた。アルキメデス法で測定された試料の密度は、格子定数から充填率100%を仮定して計算された密度とほぼ一致した(表1)。さらに、試料の圧縮による破断面をSEMにより組織観察した。図7に示されるように、高圧成形後およびアニール後の試料いずれも

Table 1 Mechanical properties of C<sub>60</sub> bulk samples

	High pressure phase (5.4GPa-400°C-2h)	Normal phase (after annealing)
Measured specific weight (g/cm <sup>3</sup> )	1.90	1.66
X-ray specific weight (g/cm <sup>3</sup> )	2.08	1.67
Young's modulus (GPa)	23.0	9.2
Shear modulus (GPa)	8.7	3.6
Poisson's ratio	0.31	0.28
Bulk modulus	19.8	6.91
Vickers Hardness	104	29
Compressive Strength (GPa)	96	42
Friction coefficient	0.37	0.80
Wear rate (×10 <sup>-3</sup> mm <sup>3</sup> /Nm)	4.9	10.0

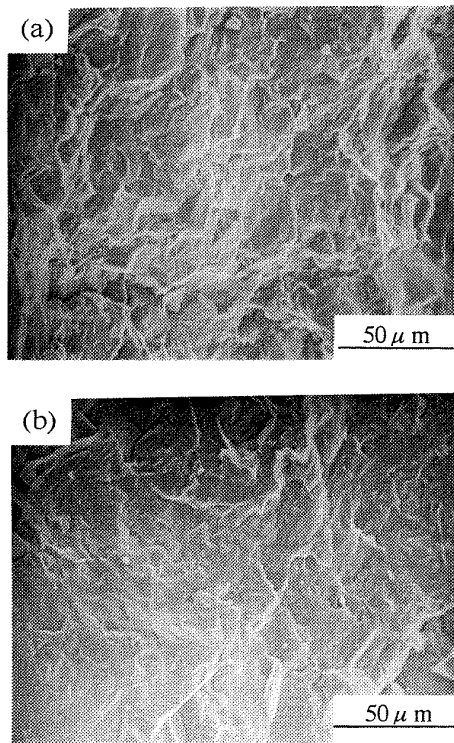


Fig. 7 Scanning electron micrographs of the fractured surface of (a) high pressure phase and (b) normal phase.

空隙などの欠陥は観察されず緻密な組織であった。破断面の形態にはファセット状の平坦な面が観察され脆性的な特徴が観察された。

3・3 機械的性質 以上の結果、C<sub>60</sub>バルク体の機械的性質の評価に供する試料は、高圧相試料およびC<sub>60</sub>出発粉末と同一の結晶構造をもつ成形後アニールした常圧相試料である。高圧相試料として格子定数の変化がほぼ飽和している5.4 GPa-400 °C-2 h成形体を、一方常圧相試料として同条件で成形した高圧相試料を真空中( $1 \times 10^{-5}$  Torr)、400 °Cでアニールしたものをを用いた。供した試料寸法・形状は約 $\phi 6 \times 6$  mmの円柱体である。本研究で得られた機械的性質を表1に示す。

弾性係数の解析では、共振周波数の測定値と計算値の残差の標準偏差は、高圧相試料で約2%、常圧相試料で約1%であり、本測定に適用した均質立方体の仮定および測定手法が妥当であったと判断される。弾性係数 $E$ 、 $G$ のそれぞれについて、高圧相の値は常圧相に比べて2倍程度の増加が見られる。これは、ポリマー化による分子間の新たな結合によるためと考えられる。

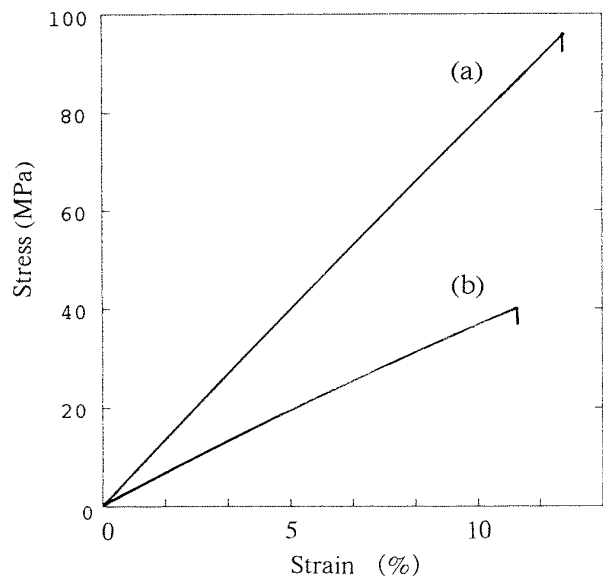


Fig. 8 Compressive stress-strain curves for (a) high pressure phase and (b) normal phase.

これまで常圧相試料に関しては、単結晶試料において音速測定による $E=15.9$  GPa<sup>(10)</sup>、 $P$ - $V$ 関係からの体積弾性率 $B=18.1$  GPa<sup>(11)</sup>、 $10.5$  GPa<sup>(12)</sup>の報告例がある、薄膜多結晶試料では、薄膜の音速測定より得られた $E=12$  GPa<sup>(13)</sup>もあるが、本実験結果はこれらの値より小さい。

弾性係数は、フォノン分散関係とVoigtもしくはReussの条件を仮定し多結晶の値を単結晶から求めることができる<sup>(14)</sup>。常圧相に関してはフォノン分散関係が測定されている<sup>(15)</sup>。まず、波数ベクトル $k \sim 0$ における勾配より弾性波の音速が算出される。次に、立方晶結晶では $[100]$ 、 $[110]$ 、 $[111]$ 方向の縦波、横波の音速より単結晶の独立な弾性スティフネス( $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{44}$ )、弾性コンプライアンス( $s_{11}$ ,  $s_{12}$ ,  $s_{44}$ )を算出する<sup>(16)</sup>。最後に、これらの値を結晶内でひずみが一樣であると仮定するVoigtもしくは応力が一樣とするReussの条件により、多結晶体の $E$ 、 $G$ 、 $\nu$ へ換算される。得られた値は、 $c_{11}=11.0$  GPa,  $c_{12}=6.3$  GPa,  $c_{44}=3.6$  GPa,  $s_{11}=0.17$  GPa<sup>-1</sup>,  $s_{12}=-0.06$  GPa<sup>-1</sup>,  $s_{44}=0.28$  GPa<sup>-1</sup>で、Voigtの条件より得られた弾性係数 $E_V=8.0$  GPa,  $G_V=3.0$  GPa,  $\nu_V=0.33$ 、そしてReussの条件より $E_R=7.5$  GPa,  $G_R=2.8$  GPa,  $\nu_R=0.34$ であった。これらの値と多モード共振法より測定された弾性係数との良い一致が見られることから、

本測定値の妥当性が示唆される。

圧縮試験より得られた応力-ひずみ線図を図8に示す。ここで、横軸のひずみはサンプルホルダーの縮みを含む公称ひずみである。高圧相、常圧相ともに直線的な応力上昇と破壊に伴う急激な応力低下は脆性的性質を示すものと思われる。これはSEMによる破面観察とよく一致する。一般にfcc結晶構造をもつ金属材料は容易に塑性変形を起こすが、C<sub>60</sub>バルク体は、高圧相、常圧相ともに脆性的であった。そして圧縮強度について、C<sub>60</sub>分子間の新たな共有結合により、高圧相は常圧相と比較して約2倍向上している。

ピッカース硬度および摩擦・摩耗特性に関しても、重合反応によるC<sub>60</sub>分子間の結合を反映して数倍程度変化した。

#### 4. 結 論

5.4GPaまでの高圧力成形によりC<sub>60</sub>バルク体試料の製作の可能性を検討し、その結晶構造および機械的性質について高圧相と常圧相について比較した。

(1) 高圧成形によって、ポリマー化した高圧相バルク体試料が得られた。それを熱処理することにより常圧相バルク体試料を作製することができた。

(2) 高圧相、常圧相両者の弾性係数、圧縮強度、ピッカース硬さ、摩擦係数および比摩耗量の機械的性質を明らかにした。

(3) 常圧相に対する高圧相の機械的性質の変化は、分子間の重合化に起因するものと判断された。

終わりに、本研究を進めるにあたり、分析装置をお貸しいただいた名古屋大学大学院工学研究科の山口勝美先生、水谷宇一郎先生、森敏彦先生に感謝致します。

#### 文 献

- (1) H.W. Kroto, ほか4名, *Nature*, **318**-6041 (1985), 162-163.
- (2) Y. Chai, ほか7名, *J. Phys. Chem.*, **95**-20(1991), 7564-7568.
- (3) A.F. Hebard, ほか7名, *Nature*, **350**-6319(1991), 600-601.
- (4) A. M. Rao, ほか11名, *Science*, **259**-5097(1993), 955-957.
- (5) Y. Iwasa, ほか14名, *Science*, **264**-5165(1994), 1570-1572.
- (6) V. Blank, ほか10名, *Phys. Lett.*, **A188**-3(1994), 281-286.
- (7) R. L. Meng, ほか8名, *Appl. Phys. Lett.*, **59**-26(1991), 3402-3403.
- (8) 高橋裕, ほか4名, *金属学会誌*, **60**-8(1996), 700-707.
- (9) 妹尾允史, ほか2名, *機論*, **50**-451, A (1984), 440-447.
- (10) X. D. Shi, ほか5名, *Phys. Rev. Lett.*, **68**-6(1992), 827-830.
- (11) S. J. Duclos, ほか4名, *Nature*, **351**-6325 (1991), 380-382.
- (12) S. Shimomura, ほか5名, *Solid State Commun.*, **85**-6(1993), 471-473.
- (13) H. Coufal, ほか5名, *J. Phys. (Paris)*, **4**-C7(1994), 717-720.
- (14) M. Senoo and A. Matsumuro, *JSME Int. J.*, **32**-1(1989), 149-154.
- (15) J.D. Axe, ほか4名, *SOLID STATE PHYSICS (Academic Press)*, **48**(1994), p149.
- (16) 比企能夫, 弾性・非弾性(共立出版, 1972), p73.