



Fig.4 TEM image of the MWNT consolidated at 1400 °C at 120 MPa for 5 min.

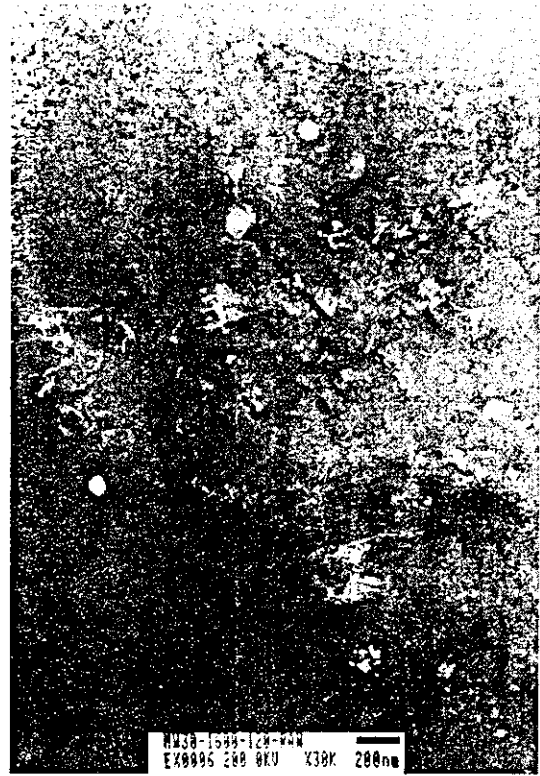


Fig.5 TEM image of the MWNT consolidated at 1600 °C at 120 MPa for 5 min.

this plane, and some regularity was found in it. The MWNTs tended to be in line each other in the small area. When the regularity expanded to the large area, the block pattern may be formed. The diameter of the consolidated MWNT was more than 100 nm and larger than that of the starting MWNT. This growth did not occur during the consolidation but was caused during the ion thinning process for TEM, where argon plasma being used. The structure of the MWNT was partially decomposed at 1600 °C by SPS, and graphite-like materials were formed, as shown in Fig. 5. However, the tube structure persisted in this consolidated MWNT.

Fig. 6 shows X-ray diffraction patterns of the MWNT consolidated with the phenol resin of 33% at 1000 °C – 1600 °C at 120 MPa. The diffraction pattern of the MWNT was measured at the same time. Diffraction angle and intensity of graphite were pointed by open circle in Fig. 6. The diffraction pattern of MWNT was different from that of graphite, as shown in Fig. 6a. Several diffraction peaks not assigned to graphite were at about $2\theta = 38^\circ$ and between $2\theta = 42^\circ$ and $2\theta = 47^\circ$, and all of them was based on the tube structure. The diffraction pattern of the MWNT consolidated at 1000 °C, which is shown in Fig. 6b, was

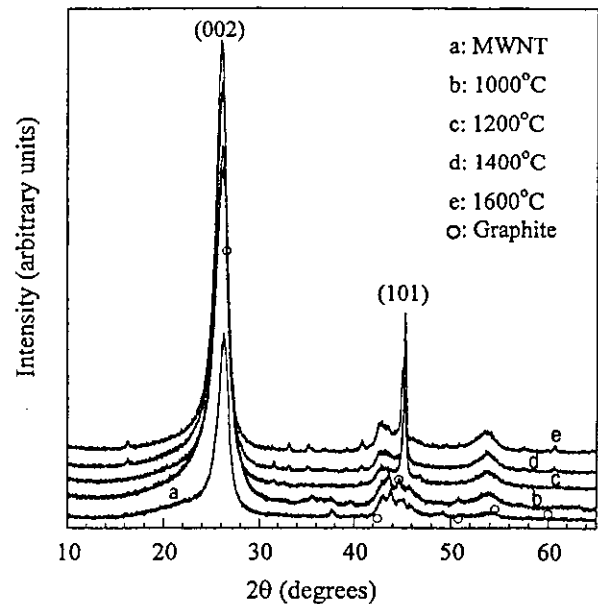


Fig.6 X-ray diffraction pattern of MWNT and the consolidated one.

slightly different from that of the MWNT. The difference was that a small peak appeared near $2\theta = 36^\circ$, and it was not found in the diffraction pattern of graphite. When the consolidation temperature was raised higher than 1200 °C,

the (101) peak of graphite was strong compared with others. X-ray diffraction patterns of the MWNT consolidated at 1200 °C, 1400 °C and 1600 °C are shown in Figs. 6c, 6d and 6e, respectively. The X-ray diffraction was measured on the plane perpendicular to the pressing direction, and the MWNTs were parallel aligned in it. It was revealed that the tube of the MWNT was made of rolled-up sheets of the (101) plane. The (101) peak was not clear on the MWNTs which were not consolidated. On the other hand, the MWNTs were closely connected in the dense MWNT, and X-ray diffracted through the several MWNTs. The difference from graphite was emphasized on the diffraction pattern of the MWNT consolidated at 1400 °C, as shown in Fig. 6e. New diffraction peaks, which were not assigned to graphite, appeared between $2\theta=30^\circ$ and $2\theta=42^\circ$. It is obvious that decomposition of the MWNT started at 1400 °C. The intensity of new peaks became strong for the MWNT consolidated at 1600 °C, and the decomposition progressed further. The MWNT was converted into different compounds from graphite. MWNT is not decomposed until 2400 °C by heating¹²⁾. The SPS process consists of some effects such as the spark plasma, electric field and others, and carbon fibers are sectioned into powders by the SPS treatment⁹⁾. Graphen layer of the MWNT was decomposed by the spark plasma and resulted in structures different from graphite.

The bulk density and mechanical properties are shown in Table 1. The low bulk density of the MWNT consolidated at 1000 °C indicated that the consolidation was not accomplished. The bulk density of 1.74 g/cm³ was not high and depended on the tube structure because there was no coarse pore. The apparent porosity was almost the same for all consolidated MWNT. The closed porosity was calculated from the apparent porosity and theoretical density of graphite (2.266 g/cm³). Since the theoretical density of the MWNT must be lower than that of graphite, the closed porosity should decrease less than the values indicated in Table 1. Young's modulus and Poisson's ratio were measured on the surface where the MWNT was aligned parallel to the pressing direction of SPS. Young's modulus

of the MWNT consolidated at 1000 °C was less than that of the ones consolidated 1200 °C and 1400 °C. The Young's modulus of 11.1 GPa of the consolidated MWNT was not little, considering 16 GPa of a commercial graphite product with high density of 2.0 g/cm³. Poisson's ratio was negative for the MWNT consolidated at 1000 °C, and was very little for the one consolidated at 1200 °C and 1400 °C. The negative Poisson's ratio explained that the bond between the MWNTs was not completed at 1000 °C, which is consistent with the Young's modulus of 3.05 GPa. The little Poisson's ratio was explainable that the MWNTs were not tightly connected each other by the amorphous carbon, which being converted from the phenol resin and did not result in strong graphite at 1000 °C–1600 °C.

Bending strength of the consolidated MWNT was measured by a three-point bending test method but was not obtained. The sample for the bending test was curved by stress at first, and then it was fractured. This behavior was a kind of quasiplastic deformation. The consolidated MWNT behaved in the same way as plastic deformation of metal.

SEM image of the fractured surface of the MWNT consolidated at 1000 °C is shown in Fig. 7. Most diameter of the MWNTs was not larger than 20–40 nm, and the growth of them did not occur during the SPS consolidation. The majority of the MWNTs were pulled out, and it was hard to find cross sections of the MWNTs which were

Table 1 Bulk density and properties of the MWNT consolidated at 120 MPa for 5 min.

Consolidation temperature (°C)	Bulk density (g/cm ³)	Apparent porosity (%)	Closed porosity (%)	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio
1000	1.67	16.7	9.6	3.05	-0.62
1200	1.74	16.8	6.4	11.1	0.074
1400	1.73	15.6	8.1	10.1	0.034

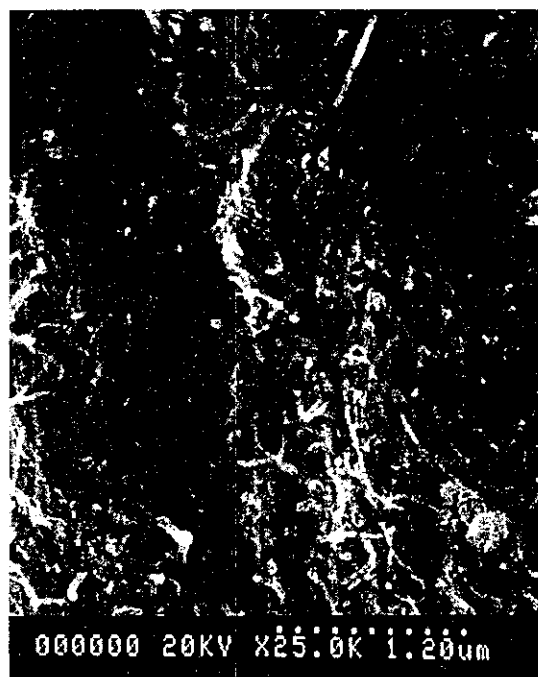


Fig.7 SEM image of the MWNT consolidated at 1000 °C at 120 MPa for 5 min.



Fig.8 SEM image of the MWNT consolidated at 1200 °C at 120 MPa for 5 min.

ruptured during the bending test. The consolidation at 1200 °C resulted in a different fractured pattern. The fractured smooth surface and cross section were observed in Fig. 8. The MWNTs were connected more tightly at 1200 °C than at 1000 °C, and some of them were cut. The similar SEM image was given by the MWNT consolidated at 1400 °C. There were a lot of pulled-out MWNTs in these two fractured surfaces, because the bonding amorphous carbon was weak compared with the MWNT. The pull out phenomenon corresponded to the quasiplastic deformation on the three point bending test.

4 Summary

The MWNT was consolidated with the amorphous carbon converted from the phenol resin by SPS. The consolidated MWNTs were aligned in the plane perpendicular to the press direction of SPS in the consolidated compact. The alignment was not random in the plane, but the MWNTs tended to be in line in small area. The tube was rolled up with the (101) plane of graphite, being conformed by X-ray diffraction pattern of the consolidated MWNT. Bulk density and Young's modulus were more than 1.74 g/cm³ and 11.1 GPa for the MWNT consolidated at 1200 °C at 120 MPa. The fracture behavior on the bending test was a kind of quasiplastic deformation and based on pull out of the MWNTs.

Acknowledgment

This study is supported by Research on Advanced Medical Technology in Health and Labour Sciences Research Grants from Ministry of Health, Labour and Welfare of Japan. The authors are thankful to Yoshihiro Murakami, Shun Ito, Yuichiro Hayasaka and Yoshiyuki Sato for the measurements of X-ray diffraction patterns and observations of transmission electron microscope and optical microscope.

References

- 1) S.Iijima: "Helical Microtubules of Graphitic Carbon", *Nature*, 354(1991)56-58
- 2) R.H.Baughman, A.A.Zakhidov and W.A.de Heer: "Carbon Nanotube - the Route Toward Applications", *Science*, 297(2002)787-792.
- 3) S.Iijima and T.Ichihashi: "Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter", *Nature*, 363(1993)603-605.
- 4) D.S.Bethune, C.H.Kiang, M.S.Devries, G.Gorman, R.Savoy, J.Vazquez and R.Beyers: "Cobalt-Catalyzed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layer Walls", *Nature*, 363(1993)605-607.
- 5) J.C.Charlier and J.P.Michenaud: "Energetics of Multilayered Carbon Tubules", *Phy. Rev. Lett.*, 70[17] (1993)1858-1861.
- 6) G.Gao, T.Çağın and W.A.Goddard III: "Energetics, Structure, Mechanical and Vibrational Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Nanotechnology*, 9(1998)184-191.
- 7) M.M.J.Treacy and T.W.Ebbesen: "Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes", *Nature*, 381(1996)678-680.
- 8) D.A.Walters, L.M.Ericson, M.J.Casavant, J.Liu, D.T.Colbert, K.A.Smith and R.E.Smallley: "Elastic Strain of Freely Suspended Single-Wall Carbon Nanotube Ropes", *Appl. Phy. Lett.*, 74[25](1999)3803-3805.
- 9) H.Böder and E.Fitzer: "Effect of Hot-Pressing on the Structure of Carbon Artifacts", *Carbon*, 8(1970)453-454.
- 10) K.Inoue: US Patent, No. 3,241,956(1966).
- 11) M.Omori: "Sintering, Consolidation, Reaction and Crystal Growth by the Spark Plasma System (SPS)", *Mater. Sci. Eng.*, A287(2000)183-188.
- 12) A.Bougrine, N.Dupont-Pavlovsky, A.Naji, J.Ghanbaja, J.F.Marêché and D.Billaud: "Influence of High Temperature Treatments on Single-Walled Carbon Nanotubes Structure, Morphology and Surface Properties", *Carbon*, 39(2001)685-695.

研 究

強磁性微粒子の保磁力に与える表面磁気異方性の効果—計算 vs. 実測—

川村 暁, 羽田 紘一

石巻専修大学理工学部情報電子工学科, 〒986-8580 石巻市南境新水戸1.

Effects of Surface Anisotropy on the Coercivity of Ferromagnetic Small Particles
—Computer Simulation vs. Experimental Observations—

Satoshi Kawamura and Koichi Haneda

Department of Information Technology and Electronics, School of Science and Technology, Ishinomaki Senshu University,
1 Sinmito Minamisakai, Ishinomaki 986-8580.

Received May 10, 2004

SYNOPSIS

A computer simulation has been made for a calculation of technical magnetization curves of magnetic small particles in nanometer scale by assuming surface anisotropy acting in addition to existing magneto-crystalline anisotropy in bulk (a particle body). A particle shape modeled is a cylinder, in which a variable particle size of 30, 40, 50 and 60 nm in diameter with a fixed height of 30 nm for each is considered. Micro-magnetic calculations, based on Landau-Lifshitz-Gilbert equation, indicate an enhanced coercivity for a magnetic single-domain particle with the smaller particle size and also with the stronger surface anisotropy acting there, in accord with the existing coercivity data for various materials in small particle forms.

KEY WORDS

surface anisotropy, coercive force, ferromagnetic small particles, micro-magnetic calculation

1 緒 言

強磁性物質は、同一物質であっても微粒子化することにより多様な磁気特性を得ることができる。それは主として磁化機構および磁化反転機構が、同一物質であっても粒子径によって大きく異なることによるからである。磁性微粒子はこれまで、永久磁石、情報の記録媒体および磁性流体に用いられるなど工業的にも重要な位置を占めてきた¹⁾。また最近では微粒子薄膜として新たな応用を目指す試みや²⁾、高密度情報記録を意図した量子化磁気ディスクとして、ナノドット(量子ドット)配列構造の磁気的挙動が注目されている³⁾。ナノ構造化にともなう機能性への影響を明らかにし制御につなげることは、この分野の材料設計の観点からも望まれる。

微粒子における特異磁性は、よく知られているようにサイズ効果として磁区構造の変化に起因の技術的磁化に現れるばかりでなく、微粒子という幾何学的構造上の制約を受け物質固有の結晶構造や磁気的性質にも現れる^{1,2)}。ナノ粒子の構造と物性を律する要因は、粒子表面層を占める原子(結合配位数がバルク内原子より減少)数の割合が多いことに端を発すると考えられ、これが起因して格子歪を誘発しナノ粒子はバルク

体とは異なる固有の物性を呈することとなる⁴⁾。

今回、磁性微粒子の表面・界面における「表面磁気異方性の誘起」の観点から、マイクロ・マグネティクス的手法を用いて磁性微粒子の磁化過程について計算機シミュレーション実験を行い、種々の磁性微粒子についての実測の磁化特性や高磁場下Mössbauer分光測定データの分析結果(粒子表面層におけるspin canting構造の実証)と照合することで有意な結果を得たので報告する。

2 計算機実験の方法

強磁性体粒子はその粒子径を減少させていくと、ある臨界径以下の粒子領域では粒子内に磁区の境界(磁壁)が存在しない方がエネルギー的により安定となり、粒子全域がひとつの磁区から成るいわゆる単一磁区粒子となる。単(一)磁区粒子の磁区内の磁化状態は、巨視的には磁化の向きは一律で磁気異方性エネルギーを最小にするような特定の方向に向いているとされているが、微視的には磁気に関するエネルギーの総和(交換・異方性・磁歪・静磁エネルギー等)から導かれることとなる。このような単磁区微粒子を計算対象の粒子とした。

計算機実験には、米国NISTが開発しpublic domainで公開しているOOMMF (The Object Micro-Magnetic Framework), release 1.2 alpha 3¹⁾を用いた。仮想的鉄系物質を対象とし、その単磁区粒子の磁化の振る舞いについて諸パラメータを設定し磁気履歴曲線を求め、保磁力値について考察を行った。すなわち計算の便宜さおよび計算精度の面からZ軸方向の長さを固定し、X、Y軸方向の長さを可変とした円柱状粒子を対象とし、その円柱比やサイズを変えるとともに、微粒子表面において、通常のバルク体の結晶磁気異方性定数 K_1 とは異なる起源の磁気異方性が作用しており、その作用方向は任意方向で取り扱い上は問題ないが、計算ではそのうち界面に対しての垂直成分(表面磁気異方性 $edge K_1$)の値をパラメータとして、結果に与える影響を調べた。

3 計算過程と結果

計算に用いたOOMMFは、式(1)に示すLandau-Lifshitz-Gilbertの磁化の動力学式²⁾に基づいて、印加磁場に対し磁気エネルギーが最小となる状態を計算し磁化曲線を求める手法である。

$$\frac{dM}{dt} = -\gamma |M \times H_{eff}| - \frac{\gamma}{M_s} M \times (M \times H_{eff}) \quad (1)$$

ここで、 M は磁化、 H_{eff} は有効磁場、 $|\gamma|$ はLandau-Lifshitz磁気回転比、 α はdamping定数、 M_s は飽和磁化である。

具体的な計算には、Table 1に示すような仮想的な鉄系強磁性物質を想定し、その単一磁区粒子内の磁化の振る舞いについて計算機実験を行った。計算機実験に用いた環境をTable 2

Table 1 The value of material parameters.

Material-parameters	Value
Saturation magnetization (M_s [A/m])	1.70E+06
Exchange stiffness (A [J/m])	2.10E-11
Crystalline anisotropy constant (K_1 [J/m ³])	4.80E4
Surface crystalline anisotropy constant ($edge K_1$ [J/m ³])	Variable
Anisotropy type	uniaxial

Table 2 Environment of computer experiment.

Computer	hp Workstation zx2000
CPU	Intel Itanium2 900MHz
Memory	1.5Gbyte
OS	Red Hat Linux Advanced Workstation release 2.1AW
Compiler	gcc 2.96
Software	Object Oriented Micromagnetic Framework (OOMMF) Release 1.2a3

に示す。計算対象の粒子として、Fig.1に示す円柱状試料を仮定し、対象試料を2次元格子状のセルに分割し、各セルにおける平均場から各セルでのスピンを計算するという手法により2次元の設定で磁化曲線を求めた。また試料の表面セル層(側面)において、特異な磁気異方性が作用しており、その異方性の方向に対しての垂直成分(Z軸方向)の値をパラメータとして磁化曲線を求めた。試料サイズはZ軸方向を $z=30$ nm一定とし、X軸方向及びY軸方向については $x=y=30, 40, 50, 60$ nmとして実験を行った。それぞれの場合において、 $edge K_1$ ($4.8 \times 10^4 \sim 4.8 \times 10^7$ J/m³)を変数とした。

このような設定に基づき、外部磁場(X軸方向)を印加し変化させたときの振る舞いから磁化曲線を求めた(Fig.2)。例として、粒子サイズ40 nmにおいて $edge K_1$ の値を変化させたときの磁化曲線のいくつかの例をFig.3に示す。また磁化過程における各セルの磁化状態の一例として、 $edge K_1 = 4.8 \times 10^4$ J/m³の場合における、磁化過程に伴う各セルの磁化状態の変化の

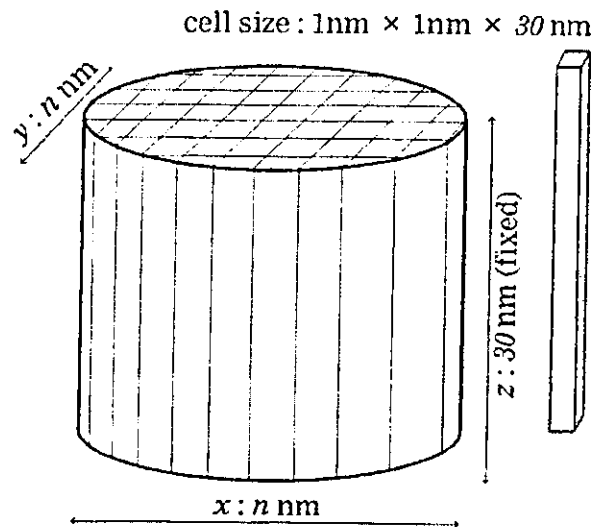


Fig.1 A core-shell model of a magnetic particle. A particle shape is ellipsoid, in which an equi-length of x axis and y axis ($x=y=n$, $n=30, 40, 50$ and 60 nm) is assumed for a fixed length of 30 nm for z axis.

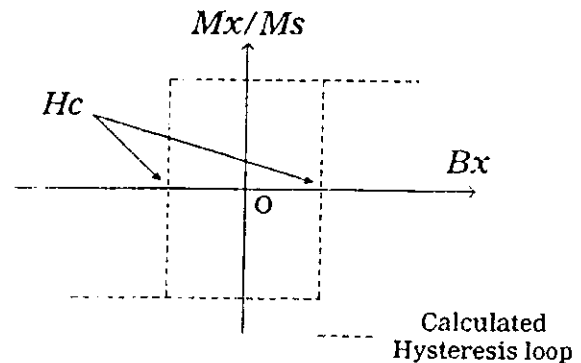


Fig.2 Determination of coercive force (H_c) in a calculated hysteresis loop.

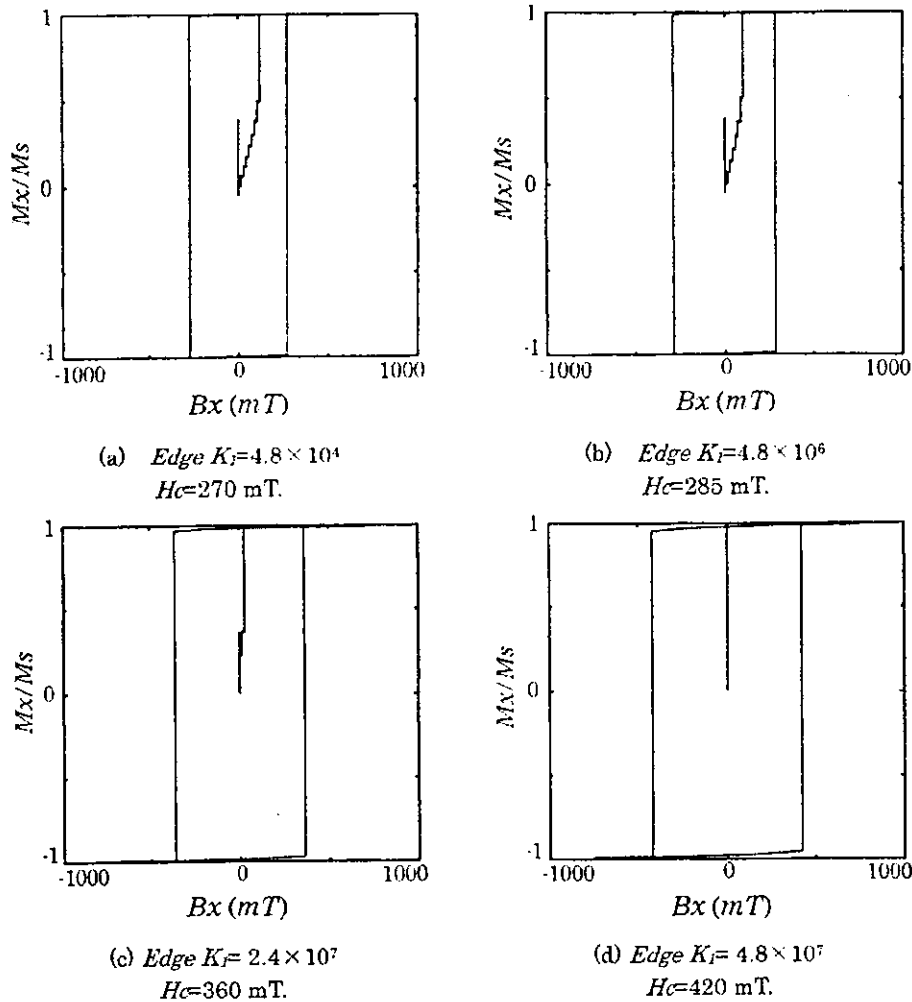


Fig.3 Examples of technical magnetization curves for 40 nm particles.

様子をFig.4に示す。アランダムなスピン配列の初期状態(a)からスタートして、まず設定パラメータ下でのマイクロ・マグネテックス的な単磁区粒子の磁化状態(d)に至り、外部磁場の三三に伴う各セルの磁化状態の変化の様子(e),(f)がうかがえる。このようにして色々な粒子サイズについて、edge K_I をパラメータにしての磁化曲線より固有保磁力値を求めた結果をFig.5に示す。edge K_I の値が増加するにしたがって保磁力が漸次に増加し、また単一磁区粒子でも粒子サイズが小さいほど保磁力が高くなる傾向にあることが言える。

4 実測の保磁力値との照合

保磁力に粒子表面層の関与があることを示唆する実験データの一つとして、単磁区粒子領域のYIG($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)微粒子について4.2Kでの固有保磁力を比表面積に対してプロットした結果をFig.6に示す¹⁰。粒子サイズの微細化に伴う比表面積の増加に比例して、固有保磁力値が増加している様相が見える。粒子サイズが極端に小さな領域で直線性から外れているのは

超常磁性的挙動に伴う熱的ゆらぎによるものと思われる。同様の傾向を示すデータは、他の物質(例えばTable 3に示す NiFe_2O_4 ¹¹⁾や $\text{Dy}_2\text{BiFe}_4\text{O}_{12}$ ¹²⁾)でも観測されており、磁性微粒子にまつわる特有の性質である。

またFig.5の結果より、単一磁区粒子の保磁力に影響を及ぼすほどの表面磁気異方性の大きさは、バルク体を持つ磁気異方性に比べ桁違いに高く、異方性磁界に換算するとかなり高い値に達する。かような磁性微粒子を、磁氣的に飽和させるためには格段に高い外部磁界が必要であるといえる。本節で上に例示した物質はいずれも、高磁場下でのMössbauer分光測定データの分析結果から、粒子表面層におけるspin canting構造(高磁場下でも配向しない磁化)の実在が既に明らかにされており、現象的には計算機実験の結果と相通じるところがある。

微粒子のmagnetic hardeningのメカニズムとしてこれまで着目されてきた要因は、結晶磁気異方性や形状磁気異方性に起因するものが大部分である。これらに加えて表面磁気異方性

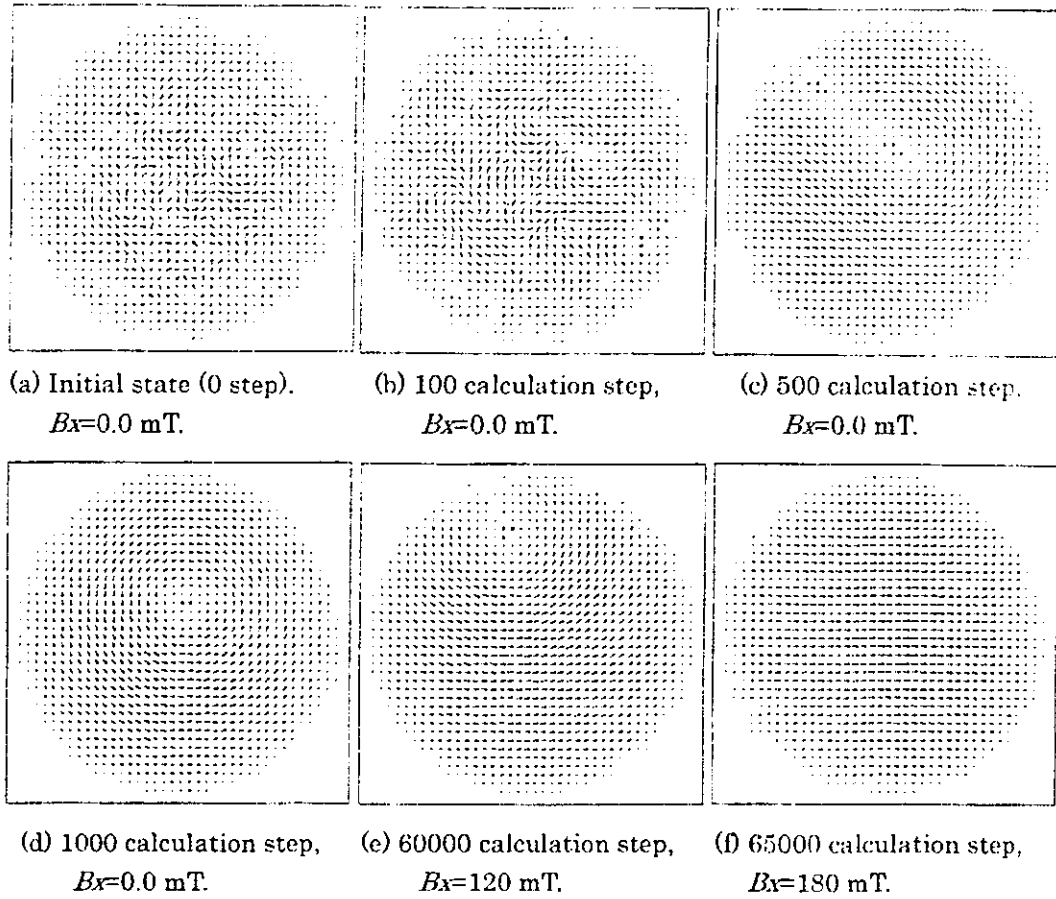


Fig.4 Magnetization state of modeled sample (40 nm particle, edge $K_1 = 4.8 \times 10^4$ J/m³).

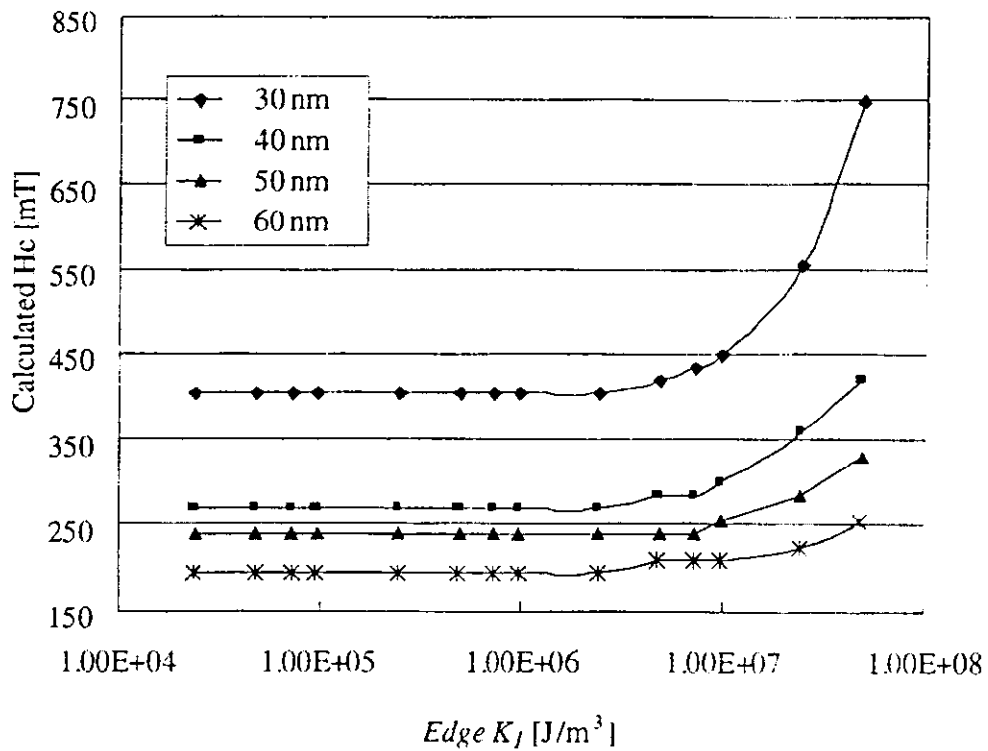


Fig.5 Calculated coercivity H_c for various edge K_1 parameters for 30 nm, 40 nm, 50 nm and 60 nm particles.

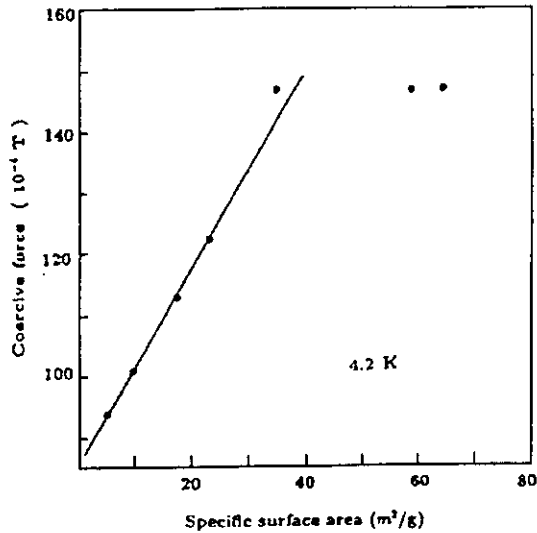


Fig.6 The coercive force of YIG particles with various surface areas at 4.2 K.

が付与された形で更なる磁氣的硬質化が期待できるものと考えられる。

5 結 言

ナノ粒子の磁性がバルク体の磁性と異なる理由は、サイズが極度に小さいことによるサイズ効果からの寄与がある点、および粒子表面層の占める割合が大きいことによる表面効果からの寄与があることの2点である。同一物質であっても磁場を作用(磁化過程・減磁過程)させた際の磁気特性の違い、いわゆる技術磁化は、古くから確立されているように大方サイズ効果に起因するものである。これに対し既述のとおり考えられてきた自発磁化値(いわゆる固有磁化)は、ナノ化によって大きく変わること(低下する場合が多い)が多く、報告で指摘されており、筆者らのこれまでの研究でそれは粒子表面層において、バルク体とは異なる特異な磁気構造(spin canting構造)が存在することがその原因として確立(表面効果)しつつある。またもう一つの表面効果として、微粒子の特異な表面構造・組織に起因するいわゆる表面磁気異方性の誘起の可能性も示唆されている。

今回、磁性微粒子の表面・界面における「表面磁気異方性の誘起」の観点から、マイクロ・マグネテックスの手法を用いて磁性微粒子の磁化過程について計算機シミュレーション実験を行い、YIG微粒子¹³⁾をはじめ種々の磁性微粒子について、実験の磁化特性データや既報の高磁場下 Mössbauer 分光測定データの分析結果(粒子表面層における spin canting 構造の実証)とも呼応する結果が得られた。すなわち計算機実験より固有保磁力値を求めたところ、同一粒子サイズでは edge K_1 の値が増加するにしたがって保磁力が漸次に増加し、また単一磁区粒子でも粒子サイズが小さいほど保磁力が高くなる傾向にあることが明らかになった。

Table 3 Coercivity data for small NiFe_2O_4 particles at 4.2 K.

Particle size (Å)	Crystallite size (Å)	Coercive force (Oe)
250 ± 50	250	600
800 ± 200	400	500
1300 ± 200	500	220

文 献

- 1) K.Haneda: "Recent advances in the magnetism of fine particles", Canadian J. Phys., 65(1987)1233-1244.
- 2) K.Haneda: "Magnetic Properties of Ultrafine Particles and Their Applications in Technology", J. Surf. Sci. Soc. Japan (Hyomen Kagaku), 8(1987)427-433.
- 3) M.Abe and N.Matsushita: "Microwave and Nano-biomagnetic Applications of Ferrite Thin Films and Fine Particles Prepared from an Aqueous Solution", J. Magn. Soc. Jpn., 27(2003)721-729.
- 4) S.P.Li, M.Natali, A.Lebib, A.Pepin, Y.Chen and Y.B.Xu: "Magnetic nanostructure fabrication by soft lithography and vortex single domain transition Co dots", J. Magn. Magn. Mat., 241(2002)447-452.
- 5) R.H.Kodama: "Magnetic nanoparticles", J. Magn. Magn. Mat., 200(1999)359-372.
- 6) K.Haneda: "Structural Distortions in Nanometer particles and Their Magnetic properties", J. Mag. Soc. Japan, 27(2003)993-999.
- 7) M.J.Donahue and D.J.Porter: "OOMMF User's Guide, Version 1.0", Interagency Report NISTIR 6376, (1999).
- 8) L.Landau and J.E.Lifshitz: "On the Theory of the Dispersion of Magnetic Permeability in Ferromagnetic Bodies", Physik. Z. Sowjetunion, 8(1935)153-169.
- 9) T.L.Gilbert: "A Lagrangian Formulation of the Gyromagnetic Equation of the Magnetization Field", Phys. Rev., 100(1955)1243.
- 10) A.H.Morrish, K.Haneda and X.Z.Zhou: "Surface magnetism of nanometer particles", in Nanophase Materials, G.C.Hadjipanayis and R.W.Siegel, eds. Kluwer Academic Publishers, (1994)515-535.
- 11) A.H.Morrish and K.Haneda: "Magnetic structure of small NiFe_2O_4 particles", J. Appl. Phys., 52(1981)2496-2498.
- 12) K.Haneda and A.H.Morrish: "Magnetic properties of small particles for possible magneto-optical pigments", IEEE Trans. Magn., 35(1999)3490-3495.
- 13) K.Haneda and A.H.Morrish: "Mössbauer study of Magnetism in YIG Small Particles", J. Magn. Soc. Jpn., 22(S1)(1998)255-257.

ナノ粒子の表面磁気異方性による磁氣的硬質化と 計算機シミュレーションによる検証

川村 暁, 羽田 絃一

石巻専修大・理工

Magnetic Hardening by Surface Magnetic Anisotropy in Nanometer Particles and Its Verification by Computer Simulation

Satoshi KAWAMURA, Koichi HANEDA

Ishinomaki Senshu University, School of science and engineering, Ishinomaki, Miyagi, Japan

A computer simulation has been made for the calculation of technical magnetization curves of magnetic small particles in nanometer scale by assuming surface anisotropy acting in addition to existing magneto-crystalline anisotropy in bulk (a particle body). A calculated particle shape is for an ellipsoid, in which an equi-length of each axis ($x=y=z=n$ nm) is assumed for three different particle sizes ($n=30, 40$ and 50 nm). Micro-magnetic calculations, based on Landau-Lifshitz-Gilbert equation, indicate an enhanced coercivity for a magnetic single domain particle with the smaller particle size and also with the stronger surface anisotropy acting there, in accord with the existing coercivity data for various materials in small particle forms.

1. はじめに

磁性微粒子はこれまで、永久磁石、情報の記録媒体および磁性流体に用いられるなど工業的にも重要な位置を占めてきた^{1), 2)}。また最近では微粒子薄膜として新たな応用を目指す試みや³⁾、高密度情報記録を意図した量子化磁気ディスクとして、ナノドット（量子ドット）配列構造の磁氣的挙動が注目されている⁴⁾。ナノ構造化にともなう機能性への影響を明らかにし制御につなげることは、この分野の材料設計の観点からも望まれる。

微粒子における特異磁性は、よく知られているようにサイズ効果として磁区構造の変化に起因の技術的磁化に現れるばかりでなく、微粒子という幾何学的構造上の制約を受け物質固有の結晶構造や磁氣的性質にも現れる^{1), 2), 5)}。ナノ粒子の構造と物性を律する要因は、粒子表面層を占める原子（結合配位数がバルク内原子より減少）数の割合が多いことに端を発すると考えられ、これが起因してバルク体とは異なる様々な傾斜機能が発現する。

今回、磁性微粒子の表面・界面における「表面磁気異方性の誘起」の観点から、マイクロ・マグネティクス的手法を用いて計算機シミュレーション実験を行い、種々の磁性微粒子についての実測の磁化特性や高磁場下 Mössbauer データ (spin canting 構造実在の示唆) と照合することで、ナノ磁性粒子における傾斜機能顕在の観点で有意な結果を得た。

2. 計算機実験の方法

強磁性体粒子はその粒子径を減少させると、粒子内に磁区の境界（磁壁）が存在しないほうがエネルギー的により安定となり、一つの粒子が一つの磁区から成るいわゆる単一磁区粒子となる。単(一)磁区粒子の磁区内の磁化状態は、巨視的には磁化の向きは一様で磁気異方性エネルギーを最小にするような特定の方向に向いているとされているが、微視的には磁気に関与のエネルギーの総和（交換・異方性・磁歪・静磁エネルギー等）から導かれることとなる。斯様な単磁区微粒子について計算機実験を行った。

計算機実験には、米国 NIST が開発し public domain で公開している OOMMF (The Object Micro-Magnetic Framework), release 1.2 alpha 3⁹⁾を用いた。OOMMF は式(1)に示す Landau-Lifshitz - Gilbert の磁化の動力学式^{7),8)}に基づいて、印加磁場に対し磁気エネルギーが最小となる状態を計算し磁化曲線を求める手法である。

$$\frac{dM}{dt} = -|\gamma| M \times H_{eff} - \frac{|\gamma|\alpha}{M_s} M \times (M \times H_{eff}) \quad (1)$$

ここで M は磁化、 H_{eff} は有効磁場、 $|\gamma|$ は Landau-Lifshitz 磁気回転比、 α は damping 定数、 M_s は飽和磁化である。

具体的な計算には、仮定の鉄系強磁性物質を想定し、その単磁区粒子の磁化の振る舞いについて諸パラメータを設定し磁気履歴曲線を求め、保磁力値について考察を行った。すなわち粒子サイズを変えると同時に、微粒子表面において、通常バルク体の結晶磁気異方性定数 K_1 とは異なる特異な異方性が界面に垂直方向に作用（表面磁気異方性 edge K_1 ）していると仮定し、結果に与える影響を調べた。

3. 結果及び考察

保磁力に粒子表面層の関与があることを示唆する実験データの一例として、Fig. 1 に、単磁区微粒子領域の YIG ($Y_3Fe_5O_{12}$) の 4.2 K での固有保磁力を比表面積に対してプロットした結果を示す⁹⁾。粒子サイズの微細化に伴う比表面積の増加に比例して、固有保磁力値が増加している様相が窺える。粒子サイズが極端に小さな領域で直線性から外れているのは超常磁性的挙動に伴う熱的ゆらぎによるものと思われる。同様の傾向を示すデータは、他の物質（例えば Table I に示す $NiFe_2O_4$ ¹⁰⁾ や $Dy_2BiFe_3O_{12}$ ¹¹⁾）でも観測されており、磁性微粒子にまつわる特有の性質である。

仮想的な鉄系強磁性物質 (Table II) を想定し、その単一磁区微粒子内の磁化の振る舞いに

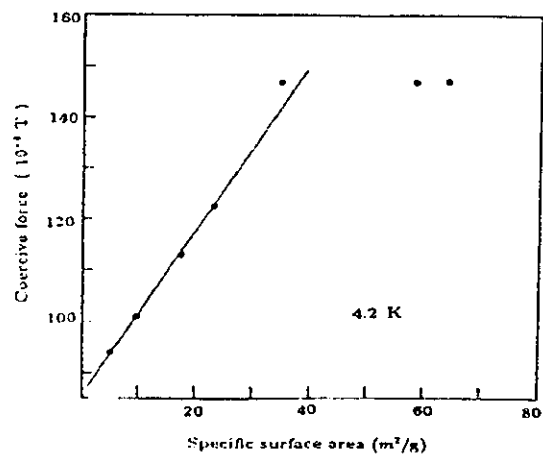


Fig. 1 The coercive force of YIG particles with various surface areas at 4.2K.

Table I Coercivity data for small NiFe_2O_4 particles at 4.2K.

Particle size (Å)	Crystalline size (Å)	Coercive force (Oe)
250 ± 50	250	600
800 ± 200	400	500
1300 ± 200	500	220

ついて計算機実験を行った。OOMMFは前述のように、Landau - Lifshitz - Gilbertの磁化の動力学式に基づいて、印加磁場に対し磁気エネルギーが最小となる状態を計算し磁化曲線を求める手法である。

その手法は、円柱状試料 (Fig.2) を仮定し、対象試料を2次元格子状のセルに分割し、各格子でスピンを計算する。試料表面において磁気異方性が界面に垂直方向に作用しておりその異方性定数は、通常のパルクの結晶磁気異方性定数 K_1 とは異なる値 (表面磁気異方性定数 edge K_1) をとっているとした。試料サイズ n ($n=30, 40, 50$ nm) と edge K_1 ($4.8 \times 10^5 \sim 4.8 \times 10^7 \text{ J/m}^3$) を変数として実験を行った。

この仮定に基づき、外部磁場 (X 軸方向) を変化させたときの磁化曲線を求めた。例として、サイズ 30 nm で edge $K_1 = 4.8 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ の試料における、各セルの磁化状態とそれに伴う変化の様子を、Fig. 3 から Fig. 5 に示

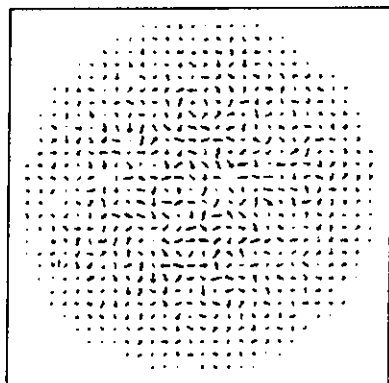


Fig. 3 Magnetization state of modeled sample (30 nm) at initial stage.

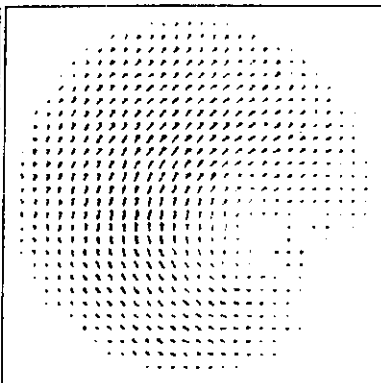


Fig. 4 Magnetization state of modeled sample (30 nm) at 500 calculation steps.

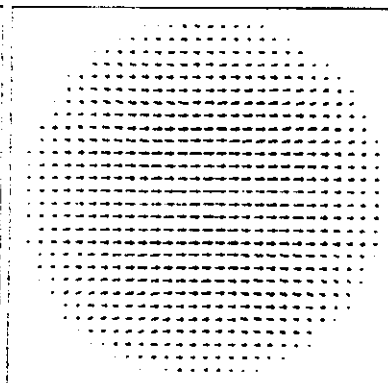


Fig. 5 Magnetization state of modeled sample (30 nm) at final stage.

Table II The value of material-parameters.

Material-parameters	Value
Saturation magnetization (M_s [A/m])	1.70E+06
Exchange stiffness (A [J/m])	2.10E-11
Crystalline anisotropy constant (K_1 [J/m ³])	4.80E4
Surface crystalline anisotropy constant (edge K_1 [J/m ³])	Variable
Anisotropy type	uniaxial

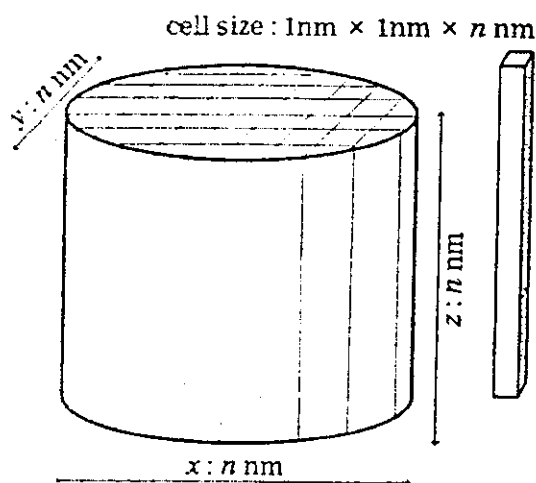


Fig. 2 A core-shell model of a magnetic particle. A particle shape is ellipsoid, in which an equal length of each axis ($x=y=z=n$ nm, $n=30\sim 50$ nm) is assumed.

す。このようにして磁化曲線より固有保磁力値を求めた結果を Fig. 6 に示す。edge K1 が内部の異方性定数に比べて増加するにしたがって保磁力が漸次に増加し、また単一磁区微粒子でも粒子サイズが小さいほど保磁力が高くなることが明らかとなり、実測のデータと呼応する結果であることが明らかとなった。

Fig. 6 の結果より、単一磁区粒子の保磁力に影響を及ぼすほどの表面磁気異方性の大きさは、バルク体が持つ磁気異方

性に比べ桁違いに高い。異方性磁界に換算するとかなり高い値に達する。かような磁性微粒子を、磁氣的に飽和させるためには格段に高い外部磁界が必要であるといえる。YIG 微粒子¹²⁾をはじめ種々の磁性微粒子についての高磁場下 Mössbauer データ (non-collinear structure の存在)^{1), 2), 5), 9)}とも照合する結果である。

微粒子の magnetic hardening のメカニズムとしてこれまで着目されてきた要因は、結晶磁気異方性や形状磁気異方性に起因するものが大部分である。これらに加えて表面磁気異方性が付与された形で更なる磁氣的硬質化が期待できるものと考えられる。

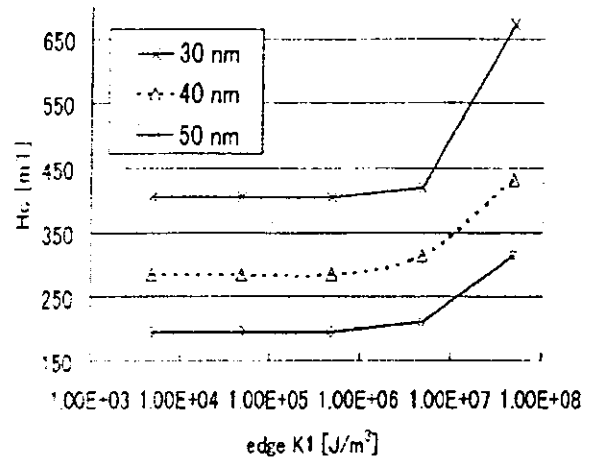


Fig. 6 Calculated coercivity H_c for various edge K_1 .

参考文献

- 1) K. Haneda: Canadian J. Phys., 65, 1233 (1987)
- 2) 羽田紘一: 表面科学, 8, 427 (1987).
- 3) 阿部正紀, 松下伸広: 日本応用磁気学会誌, 27, 721 (2003).
- 4) S. P. Li, M. Natali, A. Lebib, A. Pepin, Y. Chen and Y. B. Xu: J. Magn. Magn. Mat., 241, 447 (2002).
- 5) R. H. Kodama: J. Magn. Magn. Mat., 200, 359 (1999)
- 6) M. J. Donahue and D. J. Porter, "OOMMF User's Guide, Version 1.0", Interagency Report NISTIR 6376 (1999).
- 7) L. Landau and E. Lifshitz: Physik. Z. Sowjetunion 8, 153 (1935).
- 8) T. L. Gilbert: Phys. Rev. 100, 1243 (1955)
- 9) A. H. Morrish, K. Haneda and X. Z. Zhou: "Surface magnetism of nanometer particles," in Nanophase Materials, G. C. Hadjipanayis and R. W. Siegel, eds. Kluwer Academic Publishers, pp.515-535 (1994).
- 10) A. H. Morrish and K. Haneda: J. Appl. Phys., 52, 2496 (1981)
- 11) K. Haneda and A. H. Morrish: IEEE Trans. Magn., 35, 3490 (1999).
- 12) K. Haneda and A. H. Morrish: J. Magn. Soc. Jpn., 22(S1), 255 (1998).

放電プラズマ焼結法により作製した 単層カーボンナノチューブバルク固化体の機械的特性*

山本 剛^{*1}, 佐藤 義倫^{*2}, 高橋 亨^{*1}
大森 守^{*1}, 田路 和幸^{*2}, 橋田 俊之^{*1}

Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Solids Prepared by Spark Plasma Sintering

Go YAMAMOTO^{*3}, Yoshinori SATO, Toru TAKAHASHI,
Mamoru OMORI, Kazuyuki TOHJI and Toshiyuki HASHIDA

^{*3} Graduate School of Engineering, Tohoku University,
6-6-01 Aramaki Aoba, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi, 980-8579 Japan

In this paper, a spark plasma sintering (SPS) method was employed to solidify single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) only, and the effect of sintering conditions on the mechanical properties of the SWCNT solids were examined using a small punch (SP) testing method. The sintering temperature used in the range of 600-1400°C, and the sintering pressure used 40 MPa and 120 MPa. It was demonstrated that the SPS method allowed SWCNTs to be solidified, without any additives. The experimental results showed that the purification of raw soot was critically importance. The SWCNT solid prepared from purified raw soot showed significant non-linear deformation response, producing quasi-ductile fracture behavior. In contrast, unpurified raw soot produced brittle SWCNT solids. The Young's modulus, fracture strength and work of fracture increased with increasing sintering temperature and pressure. The Raman scattering and SEM observations showed that the amount of the graphite-like materials were observed to increase with the increasing temperature and pressure, which indicate that the structure of the SWCNTs was changed partially into the graphite-like materials. The formation of graphite-like materials increased tendency of brittle fracture in the SWCNT solids. TEM observations revealed that the fracture surfaces of SWCNT solids were characterized by pull out of SWCNT bundles. This observation suggests that it may be possible to improve the mechanical properties of SWCNT solids by increasing the cohesion between SWCNTs.

Key Words: Single-Walled Carbon Nanotube, Spark Plasma Sintering Method, Small Punch Testing Method, Young's Modulus, Work of Fracture

1. 緒 言

1993 年に発見された単層カーボンナノチューブ⁽¹⁾ (Single-walled carbon nanotubes, 以降 SWCNTs と表記) は, 炭素原子の 6 員環と 5 員環で編まれたグラフェンシートが継ぎ目無く閉じた円筒状構造を有するものである。なお, その直径と巻き方の幾何学的形状はカイラル指数により一義的に決定されることが知られている⁽²⁾。sp² 結合で結ばれたグラファイトの面は化学結合で最強の結合であり, この面のみからなる SWCNTs は, 実験的^(3,4)および理論的⁽⁵⁾に優れた機械的特性を有していることが確認されており, 縦弾性係数は 1000GPa 程度, 引張強度は 13-52GPa 程度と予測されている。この優れた機械的特性を生かした軽量で高強度・高靱性を有する SWCNT バルク固化体を作製することができれば, その応用範囲は極めて多岐にわたるものと期待される。これまでも,

SWCNTs を使用したバルク固化体の作製に関して多くの研究⁽⁶⁾は行われているが, いずれも SWCNTs を強化繊維として用いた複合材料の開発が主たるものであり, SWCNTs 自体の特性を十分に生かした固化体の作製までには至っていない。また, 結合材を用いずに SWCNTs のみからなる固化体を作製し, その機械的特性を系統的に検討した研究は未だ見受けられない。

本研究では, SWCNT 固化体の機械的特性に及ぼす焼結温度ならびに焼結圧力の影響を系統的に検討することを主目的として, 放電プラズマ焼結法⁽⁷⁾ (Spark plasma sintering, SPS 法) により精製を行った SWCNTs のみを使用してバルク固化体を作製した。機械的特性の評価にはスモールパンチ試験法⁽⁸⁾ (Small Punch Testing Method, SP 法) を用い, 室温・大気下において縦弾性係数および最大荷重までの仕事量の測定を行った。また, SPS 法を使用することによる固化体化の効果および SWCNT 固化体に含まれる不純物が機械的特性に及ぼす影響を検討するために, 室温下において機械的圧搾のみで作製した SWCNT 圧密体ならびに未精製の SWCNTs を含む煤を使用して, SPS 法にて SWCNT 固化体を作製し, 同様の試験方法にて機械的特性の評価

* 原稿受付 2004 年 6 月 3 日。

^{*1} 正員, 東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センター (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 01)。

^{*2} 東北大学大学院環境科学研究科 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 20)。

E-mail: gyamamoto@rift.mech.tohoku.ac.jp

を行った。さらにラマン散乱測定, 走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた微細構造評価・破面観察を行い, 精製法ならびに SPS 法の温度・圧力条件の影響に関して検討を実施した。

2. 実験方法

2.1 供試材料と固化法 SWCNTs は陽極に鉄粉末とニッケル粉末 (和光純薬工業株式会社, 純度 99.9%) の触媒金属とグラファイト粉末 (和光純薬工業株式会社, 純度 99.9%) を混合したグラファイトロッドを使用したアーク放電法⁽⁹⁾にて合成した。直径 6mm, 長さ 100mm のグラファイトロッドに中心の位置で, 直径 3.2mm, 深さ 80mm の穴を作製し, その中に鉄粉末, ニッケル粉末およびグラファイト粉末を 1:1:3 mass% の混合比で充填したものを陽極として使用した。陰極には直径 10mm のグラファイトロッドを使用した。SWCNTs 合成の前処理として, 混合粉末の焼結処理を行うために, 真空引きしたチャンバー内で両極を接触させた状態で 100A の直流電流を 8 分間通電した。このプロセスにより混合粉末は焼結体となった。その後, 装置を室温まで冷却させ, チャンバー内にアルゴンガスを導入し, 100torr まで充填した。アーク放電では, 両極間の距離を 3mm に保ちながら 70A の放電を通電することによって行った。このアーク放電法により, シート状の煤がチャンバーの天井および内壁に堆積することが観測された。堆積した煤を, はけを用いて採取し出発材料として用いた。

アーク放電法で合成した上述した煤には, SWCNTs の他に金属微粒子, フラーレンおよびアモルファスカーボンなどの副生成物が存在する。副生成物の除去を行うために, フラーレンおよびアモルファスカーボンをまず除去した。約 600mg の煤をステンレス製の容器に入れ, 450°C に保持したオープンで焼結酸化処理を 30 分間行い, フラーレンおよびアモルファスカーボンを除去した。触媒に使用した金属微粒子の一部は, グラファイト層で覆われていることが知られている。そこで, 500°C に保持したオープンで金属微粒子を取り囲むグラファイト層の焼結酸化を 30 分間行い, その後, 6M に調整した HCl 中に残りの煤を投入し, 60°C にて 24 時間保持することで金属微粒子を溶解し除去した。さらに 500°C における

焼結酸化処理および HCl を用いた溶解処理を再度繰り返すことにより SWCNTs の精製を行った。精製処理を施した SWCNTs をエタノールに投入し, 超音波処理を行うことで SWCNTs の分散を行った。これを乾燥させた後には, 0.5mm 程度の寸法を有する SWCNTs のクラスターが形成されていることが観察されている。

SWCNTs の固化体の作製には SPS 法を用いた。粉末状の SWCNTs を外径 30mm, 内径 10mm のグラファイト製のダイスに投入し, 真空引きしたチャンバー内で上下負荷ロッドを介し所定の圧力を作用させた。負荷ロッドを介してパルス状の電圧を印加することにより加熱を行った。所定の温度にて 5 分間保持した後, 自然冷却した。本研究で使用したグラファイト製のダイスでは, 直径 10mm, 厚み 1.5~1.8mm の円盤状試験片が作製される。これを #4000 のエメリー研磨紙を用いて鏡面仕上げを施し, 直径 10mm, 厚み 1.2mm に調製し, 試験に供した。

上述した SWCNTs の精製の影響を検討する目的で, 未精製の煤ならびに精製した煤を使用して固化実験を行った。未精製の煤 (Unpurified SWCNTs) と精製した煤 (Purified SWCNTs) の固化条件を表 1 に示す。試験片は一つの作製条件に対し 2 個用意した。なお, 室温下で一軸圧縮プレスのみで作製した SWCNTs の圧密体も試験に供した。加圧力は 40MPa および 120MPa であった。プレス時の温度は 25°C であり, 加圧時間は 5 分であった。加圧力が 40MPa の試験片については, 極めて脆性的であり機械的特性の評価をすることが出来なかった。

2.2 特性評価法 機械的特性評価は SP 法を使用し, 縦弾性係数および最大荷重までの仕事量を評価した。SP 試験装置の模式図を図 1 に示す。試験片は周囲単純支持され, 先端が球状のパンチャーにより試験片上部中央に荷重を作用させた。試験片裏面から直径 3mm のガイド棒を介して荷重線上的変位を求め, 得られた荷重-荷重線変位より機械的特性および破壊挙動を評価した。試験環境は室温で大気下において実施した。負荷はインストロン万能試験機 (1185 型) を用いて行い, クロスヘッド速度は 0.05mm/min とした。縦弾性係数 E_p は有限要素法解析⁽⁹⁾による式(1)に基づき評価した。有限要素法解析⁽⁹⁾による SP 試験片の無次元コンプライアンス $C (=E\delta l/P)$ は次(1)で与えられる。

Table 1 Processing conditions of SWCNT solids prepared by spark plasma sintering.

Materials	Sintering temperature (°C)	Sintering pressure (MPa)	Holding time (min)
Un-purified SWCNTs	1000	120	5
Purified SWCNTs	600-1400	40, 120	5

$$C = \frac{E\delta t}{P} = f(t/a) \frac{3a^3(1-\nu)(3+\nu)}{4\pi t^3} = f\left(\frac{t}{a}\right) C_0 \quad (1)$$

ここで、 $f(t/a)$ は薄板理論に対する板厚の補正係数⁹⁾、 P はパンチャー荷重、 ν はポアソン比、 δ は荷重線上変位、 t は板厚 (=1.2mm)、 a は支点間半径 (=2.1mm) である。

式(1)を用いて、縦弾性係数 E_{sp} をコンプライアンス法に基づき荷重-荷重線変位曲線における初期の弾性域により、次式を用いて求めた。

$$E_{sp} = f(t/a) \frac{3a^3 P(1-\nu)(3+\nu)}{4\delta\pi t^3} \quad (2)$$

一方、荷重作用点直下の最大曲げ応力 σ_{sp} は、式(3)で表せる。

$$\sigma_{sp} = \frac{P(1+\nu)}{t^3} \left[0.485 \ln \frac{a}{t} + 0.52 + \frac{3}{2\pi(1+\nu)} \right] = \frac{S_0}{t^3} P \quad (3)$$

式(1)、(3)を組み合わせることにより、SP 試験片の応力 σ_{sp} は、

$$\sigma_{sp} = \frac{S_0}{t^3} P = E \left[\frac{S_0}{f(t/a)C_0 t} \delta \right] \quad (4)$$

で表現できる。式(4)から縦軸に応力 σ_{sp} をとり、横軸に無次元化変位 $[S_0/f(t/a)C_0 t] \delta$ をとることにより、その初期勾配は材料の縦弾性係数を与えることになる。従って、上述の無次元化変位を用いることにより、異なる板厚を有する試験片に対する応力-無次元化変位を比較できるものと考えられる。一つの作製条件につき2個の試験片を評価し、縦弾性係数および最大荷重までの仕事量の平均値を求めた。

未精製の煤および精製処理を行った煤の組成を調査するために、ラマン散乱測定、SEM 観察および X 線回折測定(XRD)を行った。ラマン散乱測定は、JOBIN YVON-SPEC 社製のレーザーラマン分光装置 (T64000) を使用し、Ar イオンレーザー (488.0nm) にて測定を行った。SEM 観察は、日立製作所製の電解放射型走査電子顕微鏡 (S-4700) を使用して行い、加速電圧は 5kV である。XRD 測定は、マック・サイエンス社製の全自動 X 線回折装置 (M21X) を使用し、10mA、20kV にて測定を行った。破面のナノ構造を観察するために、日立製作所製の電解放射型透過電子顕微鏡 (HF2000) を使用し、加速電圧は 200kV である。

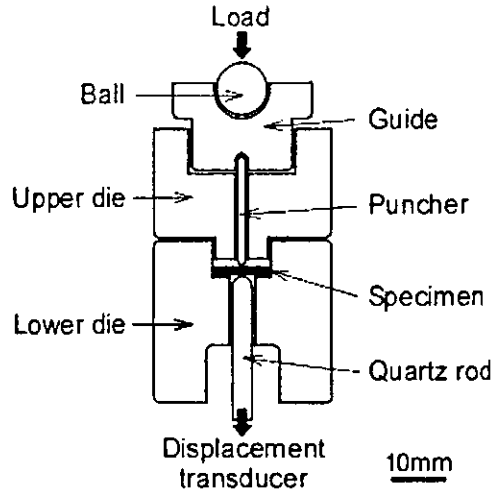


Fig. 1 Schematic illustration of Small Punch testing method.

3. 結果および考察

3.1 精製法の評価 未精製の煤および精製を行った煤のラマン散乱スペクトラムを図 2 および図 3 に示す。測定結果には 1350 cm^{-1} 付近と 1570 cm^{-1} および 1590 cm^{-1} 付近に特徴的なピークが観察された。1350 cm^{-1} 付近に観察されたブロードなピークは D-band と呼ばれ、グラファイト面内の乱れや欠陥に起因するピークである。一方、

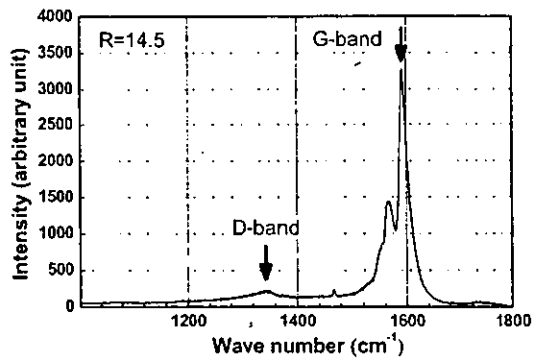


Fig.2 Raman spectrum of the unpurified SWCNTs.

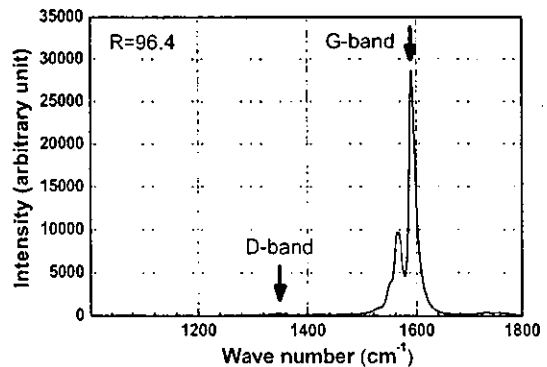


Fig.3 Raman spectrum of the purified SWCNTs.

1590 cm^{-1} 付近に観察されたピークは G-band と呼ばれ、SWCNTs に特徴的なフォノン分散に起因するピークである。なお、SWCNTs は円筒状構造を有するため、断面方向の振動モードに起因する散乱ピークが 1570 cm^{-1} 付近にも観察される⁽¹⁾。従って、D-band と G-band の相対的な強度比 R (G-band/D-band) を用いることで試料内に含まれる SWCNTs の割合を相対的に評価することが可能である。図 2 および図 3 を比較することにより、精製後のラマン散乱スペクトラムは未精製の煤に比べ G-band のピークが大きく増加していることが観察される。また、 R は、精製処理の前後で 14.5 から 96.4 に増加したことから、煤に含まれる SWCNTs は顕著に増加したことが分かる。未精製の煤および精製を行った煤の SEM 写真を図 4 および図 5 に示す。未精製の煤の SEM 観察では、SWCNTs のバンドルに加え、多くの副生成物が共存していることが観察された。また、同試料の XRD 測定結果⁽²⁾からは、触媒に使用した鉄およびニッケルの存在が認められた。一方、精製を行った煤の SEM 写真では、副生成物は顕著に除去されていることが明らかであり、網目状に広がった SWCNTs のバンドルが観察された。そのバンドルの長さは約 3–22 μm あり、直径は平均で 87nm であった。同試料の XRD 測定結果⁽²⁾からは、鉄およびニッケルの存在は認められなかった。これらの結果より、本研究で用いた精製法は簡便でありながら純度の高い SWCNTs が得られることを示している。しかしながら図 5 に観察されるように、SWCNTs のバンドルとは異なる直径約 50nm の不定形な粒子も観察された。精製後の試料のラマン散乱測定により、D-band に対応するピークの存在が確認されていること、および SEM 観察、XRD 測定結果に基づけば、精製後の試料には炭素質の不純物も若干残存していることが推察される。

3.2 機械的特性の評価

3.2.1 不純物の影響 本研究では、SPS 法を用いることにより、SWCNTs のバルク固化体の作製に初めて成功した。SWCNT 固化体に含まれる不純物が機械的特性に及ぼす影響を評価するために、未精製の煤および精製を行った煤を使用して固化体を作製した。それぞれの固化体の作製条件は、焼結温度が 1000 $^{\circ}\text{C}$ 、焼結圧力が 120MPa であった。

SP 試験で得られた応力–無次元化変位曲線を、未精製の煤を使用した固化体 (Unpurified SWCNTs) および精製を行った煤を使用した固化体 (Purified SWCNTs) として図 6 に示す。なお、変位は特性評価法の節に示した式を用いて無次元化している。負荷の初期段階における挙動は、いずれの試験片においても弾性変形を示

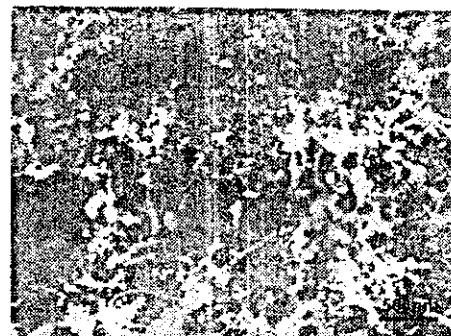


Fig. 4 SEM photograph of the unpurified SWCNTs.

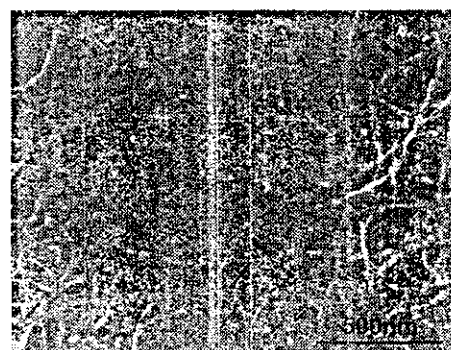


Fig. 5 SEM photograph of the purified SWCNTs.

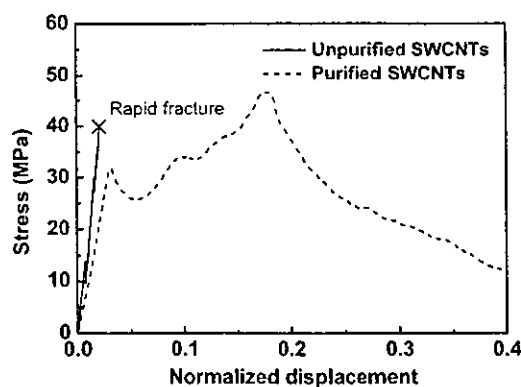


Fig. 6 Relationship between stress and normalized displacement (Processing conditions: 1000 $^{\circ}\text{C}$, 120MPa)

すが、未精製の煤を使用した固化体では、荷重がピーク荷重に達した後に急激に低下し、脆性的に破壊が生じたことが観察された。一方、精製を行った煤を使用した固化体では、損傷の発生に伴い荷重が一旦低下するものの、その後再び増加し最大荷重に達するという非弾性的な挙動を示している。

SP 試験後の試験片を図 7 に示す。精製を行った煤を使用した固化体に対する破壊の様式を示す模式図も添付している。未精製の煤を使用した固化体では、荷重作用点である試験片中央部から放射状にき裂が進展する脆性破壊を起こしていることが観察される。一方、図 7 の模式図に示すように精製を行った煤を使用した固化

体では、放射状のき裂に加えて負荷のために用いた球状パンチャーによる圧痕が試験片表面に形成され、主たるき裂はその端部からコーン状に進展していることが認められた。このコーン状き裂は、精製を行った煤を使用した固化体に見られる非弾性的な変形特性により、応力の再分配が生じたために形成されたものと推察される。

表 2 に縦弾性係数、嵩密度および最大荷重までの仕事量を示す。密度の比較では、未精製の煤には合成に使用した触媒金属ならびに炭素質の不純物を含んでいるために、その固化体は精製を行った煤を使用した固化体に比べ大きい値を示している。この高密度の値を基に未精製の煤に含まれる金属の重量比は約 50mass% である。縦弾性係数は、未精製の煤を使用した固化体の値が若干大きいものの、両者の間に顕著な差は認められなかった。一方、精製を行った煤を使用した固化体では、未精製の煤を使用した固化体には認められない顕著な非弾性的破壊特性が発現しているため、最大荷重までの仕事量では、格段に大きい約 12.4 倍の値を示している。

3.2.2 焼結温度・焼結圧力の影響 SWCNT 固化体の機械的特性に及ぼす焼結温度ならびに焼結圧力の影響を評価した。ここで使用した固化体は、上述した精製を行った煤のみを使用し作製したものである。圧力が 120MPa の場合についてのみ、1200°C および 1400°C の温度で作製した試験片で、放電プラズマ焼結後に圧力を除荷した際に発生したと思われる層状の剥

離が試験片 P11 に生じ、研磨中に破損する場合があった。これらの作製条件については目視で破損が観察されなかった試験片を用いて機械的特性の評価を行った。

SWCNT 固化体の嵩密度と焼結温度の関係を図 8 に示す。室温における結果は、同一のダイスに電圧を印加することなく、単に機械的圧搾により作製した圧密体を用いて評価したものである。図から明らかのように、SPS 法を使用して作製した固化体は、圧密体にくらべ高密度な固化体が作製できている。SWCNTs のバンドルの理論密度⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾は約 1.3Mg/m³ と見積もられている。本研究で作製した固化体の嵩密度は、圧力が 120MPa の際は 1000°C 以上で飽和する傾向を示し、その値は約 1.6Mg/m³ であった。一方、圧力が 40MPa の際は 1200°C 以上で飽和する傾向を示し、その値は約 1.3Mg/m³ であった。圧力が 120MPa において、理論密度と比較し高い密度を示した要因として、SWCNTs のナノ構造の変化が考えられよう。SPS 法は、圧粉体粒子間隙にパルス状の電圧を印加することで、火花放電現象が生じ、その温度は瞬間的に数千~1 万°C の高温度場が粒子間に生じることが知られている。火花放電現象に起因して、SWCNTs に構造変化が生じ理論密度に比べ高い密度を示したと推察される。さらに圧力条件が高い固化体の作製条件では、加圧力により圧粉体粒子間隙が狭まり、火花放電現象が生じやすいものと推察される。

SP 試験により得られた代表的な荷重-荷重線変位曲線を図 9 に示す。焼結圧力は 120MPa である。いずれの試験片においても、図 7 に示すコーン型の破壊挙



Fig. 7 Crack propagation of the unpurified SWCNTs (left) and Purified SWCNTs (center). Schematic illustration of the fracture path in the purified SWCNTs in also shown (right).

Table 2 Processing conditions and mechanical properties of unpurified SWCNTs and purified SWCNTs prepared by spark plasma sintering.

Materials	Processing conditions	Bulk density (Mg/m ³)	Young's modulus E_{SP} (GPa)	Work of fracture J_{SP} (N·mm)
Unpurified SWCNTs	1000 °C, 120MPa 5min	1.90	0.74	1.4
Purified SWCNTs	1000 °C, 120MPa 5min	1.55	0.66	17.3

動が観察されている。焼結温度、圧力によらず図9の結果に例示されているように、損傷の発生とともに荷重-荷重線変位曲線の勾配は低下するものの、最大荷重まで荷重が非弾性的に増大する破壊挙動が観察された。最大荷重は焼結温度が高くなるほど増加している。最大荷重点における変位は、1200°Cまでの焼結温度では大きく変化していないものの、1400°Cでは顕著に小さな変位を示しており、より脆性的な破壊挙動を呈していることが観察される。

SWCNT 固化体の縦弾性係数と焼結温度の関係を図10に示す。一般に温度の増加に伴い縦弾性係数は増加する傾向が観察され、圧力が大きいほど高い縦弾性係数を示す傾向がある。ただし、1400°C、40MPaの結果が1200°Cの結果に対して縦弾性係数が低下している理由については明らかではない。SP試験から得られた最大荷重の温度ならびに圧力依存性についても縦弾性係数における結果とほぼ同様の結果が得られた。

SWCNT 固化体の最大荷重までの仕事量と焼結温度の関係を図11に示す。最大荷重までの仕事量についても、縦弾性係数ならびに最大荷重で見られた焼結温度および焼結圧力の依存性とほぼ同様の傾向が確認される。ただし、1400°C、120MPaの実験結果では最大荷重までの仕事量は低い値を示している。これは、図9に例示したように1400°Cでは、脆性的な破壊挙動が観察されているためであると考えられる。

3.3 SWCNT 固化体の微細構造評価 焼結温度ならびに焼結圧力がSWCNT 固化体のナノ構造の変化に関する検討を行った。ラマン散乱測定により得られた強度比 R と焼結温度の関係を図12に示す。なお R は室温下で作製した機械的圧搾のみによる圧密体における $R(=70.0)$ により規格化している。ラマン散乱測定においては、機械的特性の評価に供した固化体を乳鉢にて粉末状にしたものを使用した。各圧力条件において、焼結温度の増加に伴い R は低下する傾向が観察される。これは固化体に含まれるSWCNTsの割合が、焼結温度の増加に伴い低くなることを示しており、その傾向は圧力が高くなるに伴い顕著になる。室温下で作製した圧密体の R には、圧力の影響が認められないことから、焼結温度ならびに焼結圧力の相乗作用によりSWCNTsに構造変化が生じたことが推察される。

SEMによる破面写真を図13に示す。固化体の作製条件は1200°C、120MPaである。破面にはSWCNTsの引抜け挙動が認められることに加え、階段状のステップが観察される。この破壊形態は他の固化体についても認められる代表的な形態である。実験方法の章で述べたように、同図に見られる階段状のステップは精製の段

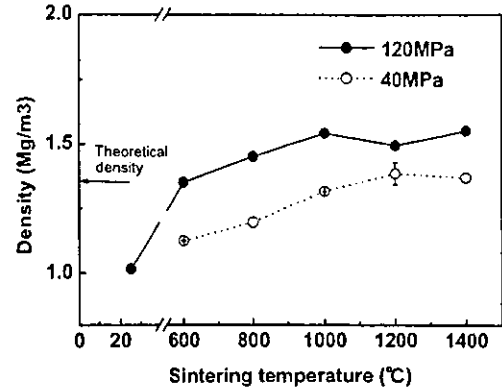


Fig. 8 Bulk densities of SWCNT solids as a function of sintering temperature.

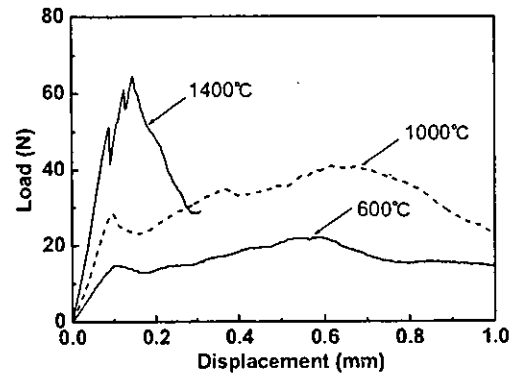


Fig. 9 Fracture behavior of SWCNT solids.

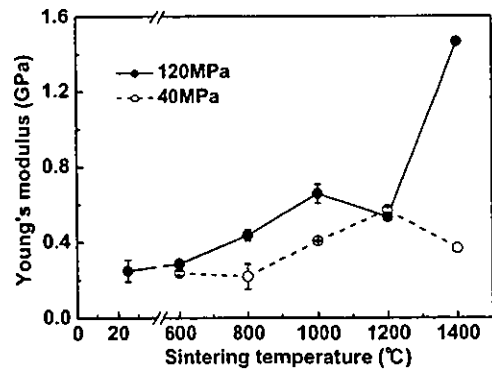


Fig. 10 Young's modulus of SWCNT solids as a function of sintering temperature.

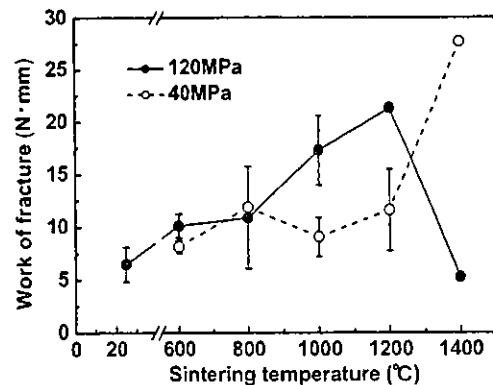


Fig. 11 Work of fracture of SWCNT solids as a function of sintering temperature.

階で形成した SWCNTs のクラスターが SPS 法により板状に固化し、その界面が剥離することにより生じたものと考えられる。

次に TEM 観察による SWCNT 固化体のナノ構造に関する観察結果について記述する。焼結温度が 600°C、焼結圧力が 120MPa で作製した固化体の代表的な組織を図 14 および破面近傍における構造を図 15 に示している。図 14 に示されているように、SWCNTs の組織が規則正しく積層しバルク固化体を形成していることが分かる。図 15 に示されるように、固化体の破面には SWCNTs の引抜け挙動が認められる。数十本で構成される SWCNTs のバンドルが一つのユニットとして引抜け挙動を呈していることが認められる。そのバンドルは先端に近づくに伴い、直径は細くなる形態を有していることが認められ、SWCNTs の破断は観察されなかった。バンドル先端部に視野を設定すると振動が発生し、その組織の詳細を観察することは困難であったことを付記しておく。一方、焼結温度が高くなるほど、図 14 に示した明確な積層構造を有する領域は減少し、不定形の構造を有する領域が増加していることが観察される。1400°C、120MPa で作製した固化体の破面近傍の TEM 写真を図 16 に示す。この条件では、図 14 のバルク固化体部分に例示されるように SWCNTs の層状構造とは異なる不定形の構造が支配的であった。また、引抜け挙動は一部に認められるのみであった。引抜けのユニットを構成するバンドルは、600°C で作製した固化体に比べ少なく、その最外壁の構造は不規則であり、より大きな起伏を有していることが確認された。これらの TEM 観察結果は焼結温度あるいは焼結圧力が大きくなる程、SWCNTs が構造変化を生じたことを示唆するものであり、SWCNTs 間が van der Waals 力より強固な結合である sp^3 結合に遷移した結果、不定形な構造を有する炭素質物質が生成したことが考えられよう。

本研究では、SWCNTs のみから形成されるバルク固化体の作製に成功はしているものの、SWCNTs 間の結合はまだ小さく、負荷に伴い容易にチューブ間が滑り変形したことが予想される。SWCNTs の有する軽量かつ極めて高強度な特性を十分に生かした固化体の作製には、SWCNTs 間に強固な結合を導入する必要がある。

4. 結 言

単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) の放電プラズマ焼結法による固化を行い、600-1400°C の焼結温度ならびに 40, 120MPa の焼結圧力で作製した SWCNT 固化体の機械的特性に及ぼす作製条件の影響を検討し

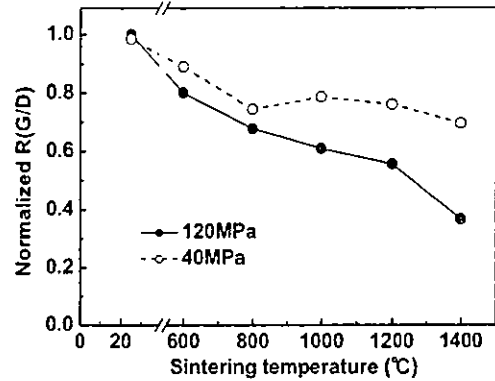


Fig. 12 Normalized R (G-band/D-band) of SWCNT solids as a function of sintering temperature.

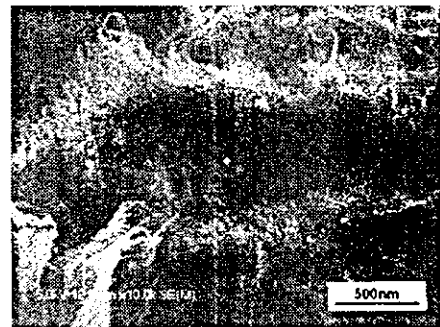


Fig. 13 SEM photograph of the fracture surface of SWCNT solids. (Processing conditions : 1200°C, 120MPa)

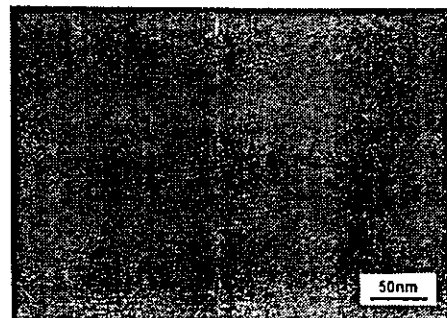


Fig. 14 TEM photograph of SWCNT solid. (Processing conditions : 600°C, 120MPa)

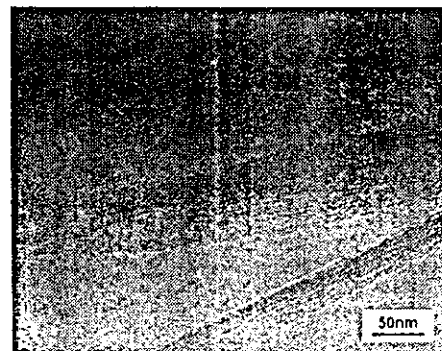


Fig. 15 TEM photograph of fracture surface of SWCNT solid. (Processing conditions : 600°C, 120MPa)

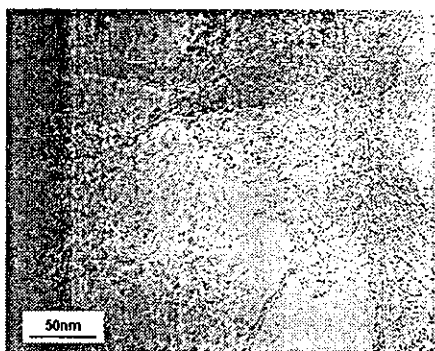


Fig. 16 TEM photograph of fracture surface of SWCNT solid. (Processing conditions : 1400°C, 120MPa)

た。固化体の機械的特性はスモールパンチ法 (SP 法) を用いて評価した。

- (1) 放電プラズマ焼結法を用いることにより, SWCNTs のみで固化体を作製することができた。
- (2) 精製を行った煤を使用した固化体の破壊挙動は未精製の煤を使用した固化体には認められなかった非弾性的な挙動を示した。最大荷重までの仕事量は, 未精製の煤を使用した固化体に比べ約 12.4 倍の高い値を得た。
- (3) 精製を行った煤を使用した固化体の縦弾性係数および最大荷重までの仕事量は, 焼結圧力ならびに焼結温度の増加に伴い高い値を示すことが観察された。しかし, 焼結温度ならびに焼結圧力が高いほど, SWCNTs は構造変化を起こし, 不定形な構造を有する領域が増加することが観察された。
- (4) 固化体の破壊プロセスには, 精製時に形成される SWCNTs のクラスターの界面での剥離とバンドルの引抜け挙動が含まれていることが観察された。

謝 辞

本研究の一部は, 厚生労働科学研究費補助金 (課題 H14-ナノ021) ならびに, 文部科学省 21 世紀 COE プログラム「流動ダイナミクス国際研究教育拠点」による

ことを記し謝意を表します。本研究を遂行するに当たり, 透過型電子顕微鏡観察に貴重なご支援を頂きました本宮憲一氏に謝意を表します。

参 考 文 献

- (1) S. Iijima, and T. Ichihashi, *Nature*, **363** (1993), 603-605.
- (2) N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992), 1579-1581.
- (3) F. Li, H. M. Cheng, S. Bai, and G. Sui, *T, Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000), 3161-3163.
- (4) M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R. S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000), 5552-5555.
- (5) B. I. Yakobson, C. J. Brabec, and J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1996), 2511-2514.
- (6) G. D. Zhan, J. D. Kuntz, J. Wan, and A. K. Mukherjee, *Nature Materials*, **2** (2003), 38-42.
- (7) Y. Ren, F. Li, H. M. Cheng, and K. Liao, *Carbon*, **41** (2003), 2177-2179.
- (8) M. Omori, *Mater. Sci. Eng.*, **A287** (2000), 183-188.
- (9) 奥田誠一・斎藤雅弘・橋田俊之・高橋秀明, 機論, **57-536**, A (1991-4), 940-945.
- (10) S. Seraphin, and D. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1994), 2087-2089.
- (11) A. Kasuya, Y. Sasaki, Y. Saito, K. Tohji, and Y. Nishijima, *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997), 4434-4437.
- (12) 山本剛・大坪誠・佐藤義倫・高橋亨・大森守・田路和幸・橋田俊之, 2003 年度傾斜機能材料論文集, (2004), 157-162.
- (13) 斎藤弥八・坂東俊治, カーボンナノチューブの基礎, (1998), 194-198, コロナ社.
- (14) S. A. Chesnokov, V. A. Nalimova, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and J. E. Fischer, *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999), 343-346.