

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-518079

(P2012-518079A)

(43) 公表日 平成24年8月9日(2012.8.9)

| (51) Int.Cl. | F 1 | テーマコード (参考) |
|----------------------|------------|-------------|
| B22F 1/00 (2006.01) | B22F 1/00 | E 4G146 |
| C01B 31/02 (2006.01) | C01B 31/02 | 1O1F 4KO18 |
| C22C 1/10 (2006.01) | C22C 1/10 | E 4KO20 |
| C22C 9/00 (2006.01) | C22C 9/00 | |
| C22C 14/00 (2006.01) | C22C 14/00 | Z |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2011-549460 (P2011-549460) | (71) 出願人 | 511199000 バイエル・インターナショナル・ソシエテ ・アノニム BAYER INTERNATIONAL SA スイス、ツェーハー＝1701フリブル 、ルート・ドゥ・ボーモン10番 |
| (86) (22) 出願日 | 平成22年1月28日 (2010.1.28) | (74) 代理人 | 100100158 弁理士 鮫島 瞳 |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成23年10月14日 (2011.10.14) | (74) 代理人 | 100068526 弁理士 田村 恭生 |
| (86) 國際出願番号 | PCT/EP2010/000520 | (74) 代理人 | 100138863 弁理士 言上 恵一 |
| (87) 國際公開番号 | W02010/091790 | (74) 代理人 | 100145403 弁理士 山尾 憲人 |
| (87) 國際公開日 | 平成22年8月19日 (2010.8.19) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 102009009110.6 | | |
| (32) 優先日 | 平成21年2月16日 (2009.2.16) | | |
| (33) 優先権主張国 | ドイツ(DE) | | |
| (31) 優先権主張番号 | PCT/EP2009/006737 | | |
| (32) 優先日 | 平成21年9月17日 (2009.9.17) | | |
| (33) 優先権主張国 | 歐州特許庁 (EP) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属とナノ粒子を含む複合材料およびその製造方法

(57) 【要約】

金属およびナノ粒子、とりわけカーボンナノチューブを含む複合材料ならびにその製造方法が本明細書内に開示される。金属粉末およびナノ粒子は、1 nmから100 nmの範囲の平均サイズ、好ましくは、10 nmから100 nmの範囲の平均サイズ、または100 nmより大きくかつ200 nm以下の範囲の平均サイズを有し、前記ナノ粒子によって少なくとも部分的に互いに分離される金属結晶を含む複合材料を形成するよう、メカニカルアロイングによって処理される。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

金属およびナノ粒子、とりわけカーボンナノチューブ(CNT)を含む複合材料を製造する方法であって、

1 nm から 1 0 0 nm の範囲の平均サイズ、好ましくは、10 nm から 1 0 0 nm の範囲の平均サイズ、または 1 0 0 nm より大きくかつ 2 0 0 nm 以下の範囲の平均サイズを有し、前記ナノ粒子によって少なくとも部分的に互いに分離される金属結晶を含む複合材料を形成するよう、メカニカルアロイングによって金属粉末および前記ナノ粒子を処理する工程を含むことを特徴とする金属およびナノ粒子、とりわけカーボンナノチューブ(CNT)を含む複合材料を製造する方法。

10

【請求項 2】

前記金属粉末と前記ナノ粒子とが処理され、ナノ粒子が、少なくともいくつかの前記結晶内にも含まれることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記金属が、軽金属とりわけ Al 、 Mg 、 Ti もしくはそれらを 1 つ以上含む合金、または Cu もしくは Cu 合金であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ナノ粒子が、粉塵化の低い可能性に起因して、容易な取り扱いを可能にする、十分な長さの平均サイズを有する、交絡した CNT 凝集体の粉末の形態を備えたカーボンナノチューブ(CNT)により形成されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記 CNT 凝集体の少なくとも 95 % が、100 μm よりも大きい粒子サイズを有することを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記 CNT 凝集体の平均直径が、0.05 mm と 5 mmとの間、好ましくは 0.1 mm と 2 mm との間、および最も好ましくは 0.2 mm と 1 mm との間であることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記ナノ粒子、とりわけ CNT の直径に対する長さの比が、3 よりも大きい、好ましくは 10 よりも大きい、最も好ましくは 30 よりも大きいことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記複合材料の前記 CNT 含有量が、0.5 重量 % から 10.0 重量 % の範囲、好ましくは 3.0 重量 % から 9.0 重量 % の範囲および、最も好ましくは 5.0 重量 % から 9.0 重量 % の範囲であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記ナノ粒子が CNT より形成され、CNT の少なくとも一部が、1 以上の巻き取られたグラファイト層から成るスクロール構造を有し、それぞれのグラファイト層が、2 以上の重なり合ったグラフェン層より成ることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項の方法。

40

【請求項 10】

前記メカニカルアロイングの前に、前記ナノ粒子の少なくとも一部を機能化、とりわけ凹凸化する工程を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記ナノ粒子が、多層 CNT または多重スクロール CNT により形成され、凹凸化が、前記 CNT に高圧、とりわけ 5.0 MPa 以上、好ましくは 7.8 MPa 以上の圧力を付与することによって、少なくともいくらかの前記 CNT の少なくとも最外層を破壊させることによって実施されることを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記元の金属のビッカース硬さよりも 40 % 以上高く、好ましくは 80 % 以上高くする

50

、前記複合材料および/または前記複合材料を圧縮することにより形成された固体材料の平均ビックース硬さを十分に増加させる、前記ナノ粒子によって前記結晶の転位密度を増加させ、かつ安定化させるよう前記処理が、実施されることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

転位を安定化させ、かつ粒成長を十分に抑制するよう、前記処理が実施され、前記複合粉末を圧縮することにより形成された固体材料のビックース硬さが、前記元の金属のビックース硬さよりも高い、好ましくは前記複合粉末のビックース硬さの80%よりも高いことを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

前記メカニカルアロイングが、ミルチャンバー(44)とミル部材としてのボール(50)とを含むボールミル(42)を用いて実施されることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

前記ボール(50)が、少なくとも5m/秒、好ましくは少なくとも8.0m/秒、最も好ましくは少なくとも11.0m/秒まで加速されることを特徴とする請求項14に記載の方法。

【請求項16】

前記ミルチャンバー(44)が固定され、前記ボール(50)が、回転要素(46)の回転動作によって加速されることを特徴とする請求項14または15に記載の方法。

【請求項17】

前記回転要素(46)の軸が、水平に設置されることを特徴とする請求項16に記載の方法。

【請求項18】

前記ボール(50)が、3mm～8mmの直径、好ましくは3mm～6mmの直径を有し、および/または鋼、ZrO₂またはイットリア安定化ZrO₂により作られることを特徴とする請求項14～17のいずれか1項に記載の方法。

【請求項19】

前記ボール(50)により占有される体積V_bが、 $V_b = V_c - \pi (r_R)^2 \cdot 1 \pm 20\%$ に一致することを特徴とする請求項28～32のいずれか1項に記載の方法（ここで、V_cは前記ミルチャンバー(44)の体積、r_Rは前記回転要素(46)の半径、1は前記回転要素(46)の軸方向の前記ミルチャンバー(44)の長さ）。

【請求項20】

不活性ガス、とりわけAr、HeもしくはN₂または真空環境を、前記ミルチャンバー(44)の内部に備えることを特徴とする請求項14～19のいずれか1項に記載の方法。

。

【請求項21】

ボールに対する（金属+ナノ粒子）の重量比が、1:7と1:13との間であることを特徴とする請求項14～20のいずれか1項に記載の方法。

【請求項22】

金属粉末およびナノ粒子の前記処理が、第1および第2の処理段階を含み、前記第1の処理段階では、前記金属のほとんどまたは全てが処理され、前記第2の処理段階では、ナノ粒子、とりわけCNTが加えられ、前記金属および前記ナノ粒子が同時に処理されることを特徴とする請求項1～21のいずれか1項に記載の方法。

【請求項23】

前記ナノ粒子の一部が、前記金属の付着を防止するように、前記第1の処理段階で既に加えられることを特徴とする請求項22に記載の方法。

【請求項24】

10

20

30

40

50

前記第1の段階が、100nmよりも小さい平均サイズを有する金属結晶を生成するのに適した時間、とりわけ20分間から60分間、実施されることを特徴とする請求項22および23のいずれか1項に記載の方法。

【請求項25】

前記第2の段階が、前記ナノ粒子によって前記結晶の前記微細構造を安定化させるのに十分な時間、とりわけ5分間から30分間、実施されることを特徴とする請求項22～24のいずれか1項に記載の方法。

【請求項26】

前記第2の段階が、前記第1の段階よりも短いことを特徴とする請求項226～24のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項27】

前記処理の間、前記回転要素(46)の回転速度が、周期的に上昇および降下することを特徴とする請求項16～26のいずれか1項に記載の方法。

【請求項28】

前記ナノ粒子が、CNT粉末の形態で与えられるCNTにより形成され、前記方法が、アセチレン、メタン、エタン、エチレン、ブタン、ブテン、ブタジエンおよびベンゼンから成るグループの1つ以上を炭素供与体として用いた、触媒炭素蒸着によって前記CNT粉末を製造する工程を更に含むことを特徴とする請求項1～27のいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項29】

前記触媒が、Fe、Co、Mn、MoおよびNiから成るグループの2元素以上を含むことを特徴とする請求項28に記載の方法。

【請求項30】

前記CNT粉末を製造する前記工程が、500から1000で2:3から3:2の範囲のモル比でMnおよびCoを含む触媒を用いた、C₁-C₃-炭化水素の触媒による分解の工程を含むことを特徴とする請求項28および29のいずれか1項に記載の方法。

30

【請求項31】

液体金属または液体合金の不活性雰囲気中への噴霧によって、前記複合材料の前記金属構成物質である金属粉末を形成する工程を更に含むことを特徴とする請求項1～30のいずれか1項に記載の方法。

【請求項32】

完成した複合材料を不動態化する工程を更に含むことを特徴とする請求項1～31のいずれか1項に記載の方法。

【請求項33】

前記複合材料が、不動態化チャンバーに入れられ、前記複合材料を酸化するように、酸素を徐々に加えながら、攪拌されることを特徴とする請求項32に記載の方法。

【請求項34】

金属結晶およびナノ粒子を含む複合材料であって、前記金属結晶が、1nmから100nmの範囲の平均サイズ、好ましくは、10nmから100nmの範囲の平均サイズ、または100nmより大きくかつ200nm以下の範囲の平均サイズを有し、前記ナノ粒子によって少なくとも部分的に互いに分離されることを特徴とする金属結晶およびナノ粒子を含む複合材料。

40

【請求項35】

ナノ粒子が、少なくともいくつかの前記結晶内にも含まれることを特徴とする請求項34に記載の複合材料。

【請求項36】

前記金属が、軽金属とりわけAl、Mg、Tiもしくはそれらを1つ以上含む合金、またはCuもしくはCu合金であることを特徴とする請求項34または35に記載の複合材料。

【請求項37】

50

前記複合材料の前記 C N T 含有量が、0 . 5 重量%から10 . 0 重量%の範囲、好ましくは3 . 0 重量%から9 . 0 重量%の範囲および、最も好ましくは5 . 0 重量%から9 . 0 重量%の範囲であることを特徴とする請求項34～36のいずれか1項に記載の複合材料。

【請求項38】

前記ナノ粒子が、C N T によって形成され、C N T の少なくとも一部が、1以上の巻き取られたグラファイト層から成るスクロール構造を有し、それぞれのグラファイト層が、2以上の重なり合ったグラフェン層から成ることを特徴とする請求項34～37のいずれか1項に記載の複合材料。 10

【請求項39】

前記ナノ粒子の少なくとも一部が機能化される、とりわけ、それらの外面が凹凸化されることを特徴とする請求項34～38のいずれか1項に記載の複合材料。

【請求項40】

前記複合材料および/または前記複合材料を圧縮することにより形成された固体材料のビックース硬さが、前記元の金属のビックース硬さよりも40%以上高い、好ましくは、80%以上高いことを特徴とする34～37請求項のいずれか1項に記載の複合材料。 20

【請求項41】

前記金属が、A 1 合金によって形成され、かつ前記複合材料および/または前記複合材料を圧縮することにより形成された固体材料のビックース硬さが300 HVよりも高い、好ましくは、400 HVよりも高いことを特徴とする請求項34～40のいずれか1項に記載の複合材料。 20

【請求項42】

前記金属が、A 1 合金により形成され、かつ前記複合粉末を圧縮することにより得られる固体材料のビックース硬さが、前記元の金属のビックース硬さよりも高い、好ましくは前記複合粉末のビックース硬さの80%よりも高いことを特徴とする請求項34～40のいずれか1項に記載の方法。 30

【請求項43】

請求項1～33のいずれか1項に記載の複合材料を製造する工程、および熱間等方圧加工、冷間等方圧加工、粉末押し出し、粉末圧延または焼結を含む工程を含む、半製品または完成品を製造する方法。 30

【請求項44】

熱間等方圧加工、冷間等方圧加工、粉末押し出し、粉末圧延または焼結によって、請求項34～42のいずれか1項に記載の複合材料を圧縮する工程を含む、半製品または完成品を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願発明は、金属とナノ粒子、とりわけカーボンナノチューブ(CNT)を含む複合材料およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

「カーボンフィブリル(またはカーボン纖維、carbon fibrils)」または「中空カーボンフィブリル(または中空カーボン纖維、hollow carbon fibrils)」と呼ばれることがあるカーボンナノチューブ(CNT)は、通常、3 nm～100 nmの直径および直径の数倍の長さを有する円筒形状のカーボンチューブである。CNTは1以上の炭素原子層から成ってよく、異なった形態(または形態、morphology)を有するコア(core)によって特徴付けられる。 40

【0003】

CNTは、文献より長期に亘って既知となっている。Iijima(S. Iijima、Nature 354、56-58、1991)は、一般に、CNTの最初の発見者と

して知られているが、実際には、複数のグラファイト層を有する繊維状グラファイト材料は1970年代および1980年代以降知られている。例えば、英國特許公開公報第1469930号および歐州特許公開公報第56004号において、TatesおよびBakerは、最初に、触媒による炭化水素の分解による非常に細い繊維状炭素の堆積を開示した。しかしながら、これらの開示では、短鎖の炭化水素に基づいて製造された炭素フィラメント(carbon filament)は、直径に関して更に特徴付けられていない。

【0004】

カーボンナノチューブの最も一般的な構造は、円筒形状であり、単一のグラフェン層(单層カーボンナノチューブ)から成ってもよく、複数の同心の(concentric)グラフェン層(多層カーボンナノチューブ)から成ってもよい。このような円筒形状CNTを製造する標準的な方法は、アーク放電法、レーザーアブレーション法、CVD法および触媒CVD法に基づいている。上述のIijimaによる文献(Nature 354、56-58、1991)では、アーク放電法を用いた、同心の繋ぎ目のない円筒形状を備えた2以上のグラフェン層を有するCNTの形成が示されている。いわゆるロールアップベクトル(または巻き取りベクトル、roll up vector)に応じて、CNTの長軸に対して炭素原子のキラル(または対掌性、chiral)および反キラル(または反対掌性、antichiral)の配列が可能である。

【0005】

Baconらによる文献、J. Appl. Phys. 34、1960、283-290では、連続的に巻き取られた(またはロールアップした、rolled up)単一のグラフェン層から成るCNTの異なる構造が初めて示され、通常、この構造は、「スクロール型(scroll type)」と呼ばれる。不連続なグラフェン層から成る同様の構造は、「オニオン型(onion type)」CNTの名称で知られる。このような構造は、また、後に、Zhouら(Science 263、1994、1744-1747)およびLavinaら(Carbon 40、2002、1123-1130)によっても見出されている。

【0006】

よく知られるように、CNTは、電気伝導性、熱伝導性および強度に関して非常に際立った特性を有している。例えば、CNTはダイヤモンドの硬度を超える硬度および鋼の10倍の引張強度を有している。それ故、複合材料にこれら的好都合な特徴のいくつかを引き継ごうとして、セラミックス、ポリマー材料または金属のような複合材料(compound of compound material)の構成材料として、CNTを用いる継続的な取り組みがなされている。

【0007】

米国特許公開公報第2007/0134496号から、CNTが分散した複合材料の製造方法が知られている。当該公報では、ボールミルによって、セラミックスおよび金属の混合粉末と長鎖のカーボンナノチューブとが練り込まれ(knead)かつ分散され、分散した材料が放電プラズマを用いて焼結される。金属としてアルミニウムが用いられる場合、好ましい粒子サイズは50μm~150μmである。

【0008】

複合CNT金属粉末を製造するよう、メカニカルアロイニング法でカーボンナノチューブおよび金属粉末が混合されかつ練り込まれる同様の方法が、日本国特許公開公報第2007154246号に示されている。

【0009】

金属CNT複合材料を得る別の関連した方法は、国際公開公報第2006/123859号に示される。ここではまた、金属粉末およびCNTは、ボールミル内で、ミル粉碎速度毎分300回転以上で混合される。この従来技術の主要な目的の1つは、機械的特性および電気的特性を向上させるよう、CNTの方向性(directionality)を確保することである。この特許公報によれば、金属中に均一に分散したナノ纖維(またはナノフィブリル、nano fibril)を有する複合材料に対する、例えば複合材料の押し出し、圧延または射出(injection)などであろう機械的質量流動加工(mechanical mass flowing process)

10

20

30

40

50

の適用によって、ナノ纖維に方向性が与えられる。

【0010】

本願発明者らによる国際特許公報第2008/052 642号および国際特許公報第2009/010 297号は、CNTおよび金属を含む複合材料を製造する更なる方法を開示している。当該公報では、複合材料は、ボールミルを用いたメカニカルアロイングによって製造される。ボールは、11m/秒以下、または14m/秒もの非常に速い速度にまで加速される。その結果得られる複合材料は、金属層とCNT層とが交互の層構造によって特徴付けられる。金属材料のそれぞれの相は、厚さが20nm～200,000nmの間であり、CNTのそれぞれの層は、厚さが20nm～50,000nmの間であつてよい。この従来技術の層構造が図11aに示される。

10

【0011】

これらの特許公報で更に示すように、純アルミニウムマトリックス中に6.0重量%のCNTを導入することによって、純アルミニウムと比較して、引張強度、硬度および弾性係数が大幅に向上去できる。しかしながら、層構造に起因して、機械的特性は、等方的ではない。

【0012】

CNTの均一、および等方的な、分布を与えるよう、日本国特許公報第2009 03 00 90号では、CNT金属複合材料を形成する他の方法が開示されている。この公報によれば、0.1μm～100μmの平均一次粒子サイズを有する金属粉末が、CNTを含む溶液に浸漬され、CNTは親水化(hydrophilization)することにより金属粒子に付着し、それによって、金属粉末粒子の上部(top)に網目状のコーティング膜を形成する。そして、CNTがコーティングされた金属粉末は、焼結法で更に処理できる。また、積層した金属複合材料は、基板表面に、コーティングした金属複合材料を積層することによっても形成できる。その結果得られる複合材料は、優れた機械的強度、電気導電性および熱伝導性を有することが報告されている。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上述した従来技術から判るよう、CNTを金属中に分散する同じ一般的な考えは、多数の異なる方法で実施でき、その結果得られた複合材料は、異なる機械的特性、電気伝導性および熱伝導性を有することができる。

30

【0014】

上記に参照した従来技術は、まだ、研究室規模でのみ実施されている、つまり産業での利用を実際に見出すよう、経済的に妥当な条件下で、かつ十分大規模に、最終的に製造できるのが、どの種類の複合材料なのかがいまだに示されないままであることを更に理解されたい。更に、複合材料の機械的特性自体は、ほとんど調べられておらず、物品にする更なる加工の際に、複合材料がどのような挙動を示すか、とりわけ、原材料としての複合材料の優れた特性が、それより製造される完成品にどの程度まで引き継がれるか、および物品の使用下でどの程度まで維持されるかがいまだに示されていない。

40

【課題を解決するための手段】

【0015】

従って、硬度、引張強度およびヤング率のような優れた機械的特性を有する、金属およびナノ粒子を含む新しい複合材料、ならびにその製造方法を提供することが、本願発明の目的である。

【0016】

半製品または完成品にする更なる加工の際に、優れた機械的特性を維持する、および製品が使われる間、優れた特性を維持できる、このような複合材料を提供することが、更なるおよび同じように、本願発明の重要な目的である。これに関して、複合材料が、耐熱性がある、すなわち、高温安定性を有することは最も重要である。このことは、好都合な機械的特性を維持しながら非常に精密に、および効率的に、材料を製造でき、また、完成品

50

自体が同様に高温安定性を有することを可能にするであろう。

【0017】

製造方法に関して、本願発明の更なる目的は、製造に関わる人への暴露(exposure)の可能性を最小限にすると同時に、分離した、構成材料および複合材料の簡素、かつ費用効率の高い、取り扱いを可能にする方法を提供することである。健康上の危険性に取り組むことは、産業上大規模な適用にする場合、重要な問題である。実際に、このような健康上の問題が、解決されない場合、複合材料の如何なる技術的に関連した適用に対しても、禁止されるであろう。

【0018】

1つの実施形態に係る上述の目的を満たすよう、金属およびナノ粒子、とりわけカーボンナノチューブ(CNT)を含む複合材料を製造する方法が提供され、1nmから100nmの範囲の平均サイズ、好ましくは、10nmから100nmの範囲の平均サイズを有する、前記ナノ粒子によって少なくとも部分的に分離された金属結晶を含む複合材料を形成するよう、金属粉末およびナノ粒子がメカニカルアロイングによって処理される。別の実施形態では、金属結晶は、100nmよりも大きくかつ200nm以下の平均サイズを有してもよい。

【0019】

従って、当該複合材料は、日本国特許第2009-030090号または米国特許第2007/0134496号の複合材料とは、金属結晶が少なくとも一桁分、より小さい点で構造的に異なる。

【0020】

また、本願発明の複合材料は、同じ本願発明者らによる国際特許公開公報第2009/010297号または国際特許公開公報第2008/052642号の材料とは異なっており、本願発明の複合材料では、200nmよりも小さい、好ましくは100nmよりも小さい、非常に小さな独立した金属結晶が形成され、かつその間のナノ粒子によって少なくとも部分的に分離されているが、上述の特許公報によれば、その複合材料は、金属の薄い層とCNTとが交互の構造(しかしながら、面内にて伸展した(in-plane extension)金属層は200nmを遥かに超える)を有している。

【0021】

以下において、簡単にするために、前記ナノ粒子として、特別な言及がCNTに対してなされるであろう。しかしながら、高いアスペクト比を有する他の種類のナノ粒子、とりわけ炭化物、窒化物およびケイ化物のような無機ナノ粒子を用いる場合、同様の効果もまた得ることができると考えられる。従って、CNTについて本明細書で為された、適用可能な全ての開示のいずれもが、また、更なる記載なしに、高いアスペクト比を有する他の種類のナノ粒子に対する言及でもあると考えられる。

【0022】

新しい複合材料の構造は、金属結晶の微細構造がナノ粒子(CNT)によって安定化することに、新しくかつ驚くべき効果を有する。とりわけ、ナノスケールの金属結晶とCNTとの密接な係合(または噛み合わせ、engagement)または組み合わせ(または結合、interlock)に起因して、金属内部の転位がCNTによって安定化できることが観察されている。この安定化は、ナノスケールの結晶の極めて高い、体積に対する表面の比のために非常に効果的である。また、固溶強化によって強化された合金が金属成分として用いられる場合、混合した、結晶または固溶体の相は、CNTとの係合または組み合わせによって安定化され得る。従って、均一に、および好ましくは等方的に、分散したCNTと組み合う小さい金属結晶のために、生じることが観察されるこの新しい効果は、本明細書では、「ナノ安定化(nano-stabilization)」または、「ナノ固定化(nano-fixation)」と称される。ナノ安定化の更なる様態は、CNTが金属結晶の粒成長を抑制することである。100nm以下の結晶サイズが好ましいことが見出されているが、実験では、ナノ安定化は、また、平均結晶サイズが100nmから200nmの間である場合にも達成できることが確認されている。

10

20

30

40

50

【0023】

ナノ安定化は、当然、ミクロスケール（または、むしろナノスケール）の効果である一方で、中間物として複合材料を製造し、これまでにないマクロスケールの機械的特性（とりわけ高温安定性に関して）を有する、それより成る完成品を更に製造することができる。例えば、C N Tによるナノ結晶のナノ安定化(nano-stabilization)に起因して、転位密度およびそれに関連して増加した硬度は、いくつかの金属相の融点に近い温度で維持できることが発見されている。このことは、複合材料の機械的強度および硬度を維持しながら、複合材料がいくつかの金属相の融点に近い温度における熱間加工法または熱間押出し法に適用できることを意味している。例えば、金属がアルミニウムまたはアルミニウム合金である場合、熱間加工は、それを製造する方法としては一般的でないと当業者は認識するであろう。なぜなら、通常、アルミニウムの機械的特性を大幅に損なうであろうからである。しかしながら、上述のナノ安定化に起因して、増加したヤング率および硬度は、熱間加工下でさえ、維持されるであろう。同じように、軽金属が通常、高温安定性の欠如に起因して用いることができない、エンジンまたはタービンのような高温での用途に対して、原材料としてのナノ安定化した複合材料により形成された完成品が用いられ得る。

10

【0024】

本願発明のいくつかの実施形態では、ナノ粒子はC N Tによって互いに部分的に分離されるだけでなく、いくつかのC N Tも、また、結晶中に含まれるか、または埋め込まれる（または組み込まれる、embedded）。これは、結晶から「髪の毛(hair)」のように突き出たC N Tとして考えることができる。これらの埋め込まれたC N Tは、粒成長および内部緩和を防ぐ、すなわち、複合材料を圧縮する際に圧力および/または熱の形態でエネルギーが与えられる場合に転位密度の減少を防ぐ点において重要な役割を果たし、かつ圧縮(compact)した材料の熱安定性を保証すると考えられている。以下に記載する種類のメカニカルアロイング法を用いて、埋め込まれたC N Tを有する、100 nm以下のサイズの結晶を作製できる。いくらかの例では、C N Tの直径によって、100 nmと200 nmの間の範囲のサイズの結晶にC N Tを埋め込むことがより容易であろう。とりわけ、埋め込まれたC N Tのための付加的な安定化効果により、ナノ安定化は、また、100 nmと200 nmとの間のサイズの結晶にとっても非常に効果的であることが見出されている。

20

【0025】

好ましくは複合材料の金属は、軽金属、とりわけAl、Mg、Tiまたはそれらを1つ以上含む合金である。また、金属は、CuまたはCu合金であってよい。金属成分としてのアルミニウムに関して、本願発明は、Al合金が目下のところ直面している多数の問題を回避できる。欧洲規格E N 573 - 3 / 4に従う、亜鉛を添加されたAl7xxxまたはLiを添加されたAl8xxxのような高強度アルミニウム合金が知られているがしかし、不幸にも、これらの合金は、陽極酸化によってコーティングするのが難しいことが証明されている。また、異なるAl合金が組み合わされる場合、用いられる合金の異なる電気化学的電位に起因して、接触領域で腐食が起こる場合がある。一方で、Al1xxx系、Al3xxx系およびAl5xxx系のような固溶強化に基づくAl合金は陽極酸化によってコーティングできるがしかし、比較的低い機械的特性および低い温度安定性を有し、冷間加工によってかなり限られた程度、硬化できるのみである。

30

【0026】

これと対照的に、本願発明の複合材料の金属成分として、純アルミニウムまたはアルミニウム合金が用いられる場合、ナノ安定化効果に起因して、今日適用できる最高強度のアルミニウム合金に匹敵する、またはそれを上回る強度および硬度を有するアルミニウムベースの複合材料が提供でき、それは、また、ナノ安定化に起因して増加した高温強度も有し、かつ陽極酸化が可能である。高強度アルミニウム合金が、本願発明の複合材料の金属として用いられる場合、複合材料の強度はより更に上昇し得る。また、複合材料中のC N Tの割合を適切に調節することによって、機械的特性は、所望の値に調節できる。それゆえ、同じ金属成分を有するが、異なるC N T濃度を有し、従って異なる機械的特性を有する材料が製造可能であり、それらは同じ電気化学的電位を有し、従って互いに結合される

40

50

場合に腐食されにくいであろう。このことは、異なる機械的特性が要求される場合に異なる合金が用いられる必要があり、従って、異なる合金を接触させる場合に腐食がいつも問題となる従来技術と異なる。

【0027】

引張強度および硬度は、複合材料のCNT含有量によって、およよそ比例的に変えられることが見出されている。アルミニウムのような軽金属について、ビックカース硬さは、CNTの含有量とともに、およよそ線形的に増加することが見出されている。約9.0重量%のCNT含有量において、複合材料は極めて硬く、かつ脆くなる。従って、所望の機械的特性に応じて、0.5重量%から10.0重量%までのCNT含有量が好ましいであろう。とりわけ、ナノ安定化の上述の利点、とりわけ高温安定性を有するとともに極めて高い強度の複合材料を作製できることから、とりわけ、5.0%から9.0%の範囲のCNT含有量が極めて有益である。別の好ましい実施形態では、CNT含有量は、3.0%と6.0%の間である。

10

【0028】

従来技術で生じる更なる問題はCNTを取り扱う時に起りうる暴露(exposure)に関する。(例えば、Baron P. A. (2003) "Evaluation of Aerosol Release During the Handling of Unrefined SingleWalled Carbon Nanotube Material"、NIOSH DART-02-191 Rev. 1.1 April 2003; Maynard A. D. et al. (2004) "Exposure To Carbon Nanotube Material: Aerosol Release During the Handling Of Unrefined Singlewalled Carbon Nanotube Material"、Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A、67:87-107; Han, J. H. et al. (2008) 'Monitoring Multiwalled Carbon Nanotube Exposure in Carbon Nanotube Research Facility'、Inhalation Toxicology、20:8、741-749を参照されたい。)

20

【0029】

30

好ましい実施形態によれば、簡単な取り扱いを保証するように、十分に大きい平均サイズを有する、交絡した(または絡まった、tangle)CNT凝集体の粉末の形態であるCNTを提供することによって、粉塵化(dustiness)の低い可能性に起因して、この問題を最小限にすることができる。ここで、好ましくは、CNT凝集体の少なくとも95%が100μmよりも大きいサイズの粒子を有する。好ましくは、CNT凝集体の平均直径は、0.05mmと5.0mmとの間、好ましくは0.1mmと2.0mmとの間、最も好ましくは0.2mmと1.0mmとの間である。

【0030】

40

従って、金属粉末とともに処理されるナノ粒子は、最小化された暴露の可能性のために容易に取り扱うことができる。凝集体が100μmよりも大きいために、ナノ粒子は、標準的なフィルターにより容易に捕集(filter)でき、欧州特許第15051号の要点であった呼吸性粉塵化(respirable dustiness)の低下が期待できる。更に、この大きいサイズの凝集体を含んで成る粉末は、CNT原材料の容易な取り扱いを可能にする注入性(pourability)と流動性(flowability)とを有する。

【0031】

50

ミリメートルスケールにおいて高度に交絡した凝集体の形態でCNTを提供しながら、ナノスケールにおいて均一にCNTを分散させることは困難かもしれないと、一見すると考えられるかもしれないが、金属およびCNT粒子の、繰り返しの、変形、破壊および溶接(welding)のプロセスであるメカニカルアロイングを用いて、複合材料全体に亘り、均一に、かつ等方的な、分散が実際に可能であることが本願発明者らによって確かめられて

いる。実際に、好ましい実施形態を参照して以下に示すよう、大きいCNT凝集体の交絡構造および大きいCNT凝集体の使用は、高い運動エネルギーでのメカニカルアロイングにおいてCNTの統合性（または全体性、integrity）を維持するのに更に役立つ。

【0032】

更に、CNTの直径に対する長さの比（アスペクト比ともいう）は、好ましくは3よりも大きく、より好ましくは10よりも大きく、最も好ましくは30よりも大きい。また、CNTの高いアスペクト比は、金属結晶のナノ安定化を支援する。

【0033】

本願発明の好都合な実施形態では、CNTの少なくとも一部は、1以上の巻き取られた（またはロールアップ、rolled up）グラファイト層から成るスクロール（または巻き、scrolled）構造を有し、それぞれのグラファイト層が、2以上の重なり合ったグラフェン（graphene）層より成る。この種類のナノチューブは、本出願の優先日の後に公開されたドイツ特許公報第10 2007 044 031号に、最初に記載されている。この新種のCNT構造は、単一の巻き取られた（またはロールアップした）グラフェン層から成る「单ースクロール（single-scroll）」構造と区別するために「多重スクロール（multi-scroll）」構造と呼ばれる。従って、多重スクロールCNTと单ースクロールCNTとの関係は、単層円筒状（single-wall cylindrical）CNTと多層円筒状（multi-wall cylindrical）CNTとの関係と類似している。多重スクロールCNTは、らせん形状の断面を有し、通常、6から12のグラフェン層をそれぞれ有する2または3のグラファイト層を含む。

10

20

【0034】

多重スクロール型CNTは、上述のナノ安定化に極めて適していることが見出されている。その理由の1つは、多重スクロールCNTが、直線に沿って拡がらず、曲がったまたは縮れた、多重曲げ形状を有する傾向を有することであり、それは、また、高度に交絡したCNTの大きい凝集体を形成しやすい理由でもある。曲がった、折れたおよび交絡した構造を形成するこの傾向は、結晶と組み合わせて結晶を安定化させる3次元ネットワークの形成を容易にしている。

【0035】

多重スクロール構造がナノ安定化に非常に適している更なる理由は、チューブが開いた本のページのように曲がる場合に、それぞれの層が扇状に広がる傾向を有することであると考えられており、従って結晶と組み合わせるために、凹凸のある（または粗面、rough）構造を形成し、また、それは欠陥の安定化のメカニズムの1つであると考えられている。

30

【0036】

更に、多重スクロールCNTのそれぞれの、グラフェン層およびグラファイト層は、CNTの中央から外縁まで如何なる段差（またはずれ、gap）なく、連続した形状（または形態、topology）のようである。このことは、また、更なる（または他の、further）材料の、チューブ骨格へのより優れた、かつより早いインターラーション（または挿入、intercalation）を可能にする。なぜなら、Carbon 34、1996、1301-03に示される单ースクロールCNT、またはScience 263、1994、1744-47に示されるオニオン型構造を有するCNTと比較して、より多くの開いた端部（またはエッジ、edge）が、インターラートのための入口を形成するのに利用可能であるからである。

40

【0037】

好ましい実施形態では、ナノ粒子の少なくとも一部は、メカニカルアロイングの前に機能化、とりわけ凹凸化（または粗面化、roughen）される。特定の実施形態を参照して以下に説明されるように、ナノ粒子が多層CNTまたは、多重スクロールCNTにより形成される場合、CNTに5.0 MPa以上、好ましくは7.8 MPa以上のような高圧を付与し、少なくともいくらかのCNTの、少なくとも最外層を破壊させることにより凹凸化が実施されてよい。ナノ粒子の凹凸化に起因して、金属結晶との組み合わせ効果、従ってナ

50

ノ安定化は更に向上する。

【0038】

好ましい実施形態では、複合材料の平均ビッカース硬さを十分に増加させ、元の（または原料の、original）金属のビッカース硬さよりも40%以上、好ましくは80%以上、高くするよう、ナノ粒子によって、結晶の転位密度を増加させ、かつ安定化させることを目的として、金属粒子およびナノ粒子の処理が実施される。

【0039】

また、その処理は、転位を安定化させるように、すなわち、転位の移動を抑制し、かつ粒成長を十分に抑制するように実施され、その結果、複合粉末を圧縮することによって形成される固体材料のビッカース硬さが、元の金属のビッカース硬さよりも高く、好ましくは、複合粉末のビッカース硬さの80%よりも高くなる。

【0040】

高転位密度は、好ましくは、ボールミルのボールによる多数の高い運動エネルギーの衝突をもたらすことによって生じる。好ましくは、ボールミル内では、ボールは、少なくとも速度8.0m/秒、好適には少なくとも速度11.0m/秒まで加速される。ボールは、せん断力、摩擦および衝突力により、処理した材料と相互作用するがしかし、塑性変形により材料に移される、全機械的エネルギーに対する衝突の相対的な寄与は、ボールの運動エネルギーの増加とともに増加する。従って、高速のボールは、高確率の運動エネルギーの衝突をもたらし、それは、また、結晶内部に高転位密度を生じさせるのに好ましい。

【0041】

好ましくは、ボールミルのミルチャンバー(milling chamber)が固定され、かつボールが回転要素の回転動作によって加速される。この構成は、十分な回転数で回転要素を駆動させることによって、ボールを上述の速度である8.0m/秒、11.0m/秒またはそれ以上まで容易に、かつ効率的に、加速させ、その結果、回転要素の先端が上述の速度で動く。このことは、例えば、ボールの最大速度が通常たったの5.0m/秒である、回転ドラムまたは遊泳ボールミルを有する、通常のボールミルとは異なる。また、固定されたミルチャンバーと、駆動する回転要素とを備える設計は、容易に拡大縮小でき、それは、研究室タイプのミルから、産業スケールで高い処理能力のメカニカルアロイング用ミルまで、大きく異なるサイズのボールミルに同じ設計を用いることができる意味している。

【0042】

好ましくは、回転要素の軸は水平に設置され、その結果、ボールおよび処理した材料の両方への重力の影響は、最小限に低減される。

【0043】

好ましい実施形態では、ボールは3.0mmから8.0mmの小さい直径、好ましくは、4.0から6.0mmの小さい直径を有する。この小さいボール直径では、ボール間の接触領域は、ほぼ点形状であり、従って非常に高い変形圧力をもたらし、そして、金属の高転位密度の形成を容易にする。

【0044】

ボールの好ましい材料は、鋼、ZrO₂またはイットリア安定化ZrO₂である。

【0045】

メカニカルアロイングの質は、また、ボールによるミルチャンバーの充填度(filling degree)および、ボールと処理する材料との比にも依存する。優れたメカニカルアロイング結果は、ボールによって占有される体積が、回転要素が届かないチャンバーの体積におよそ一致する場合に実現できる。従って、ボールの充填度は、好ましくは、ボールにより占有される体積V_bが、 $V_b = V_c - \pi (r_R)^2 \cdot l \pm 20\%$ に相当するように選ばれる。ここでV_cはミルチャンバーの体積、r_Rは回転要素の半径、lは回転要素の軸方向へのミルチャンバーの長さである。また、処理する材料/ボールの重量比、つまり、(金属+ナノ粒子)/ボールの重量比は、好ましくは、1:7と1:13との間である。

【0046】

10

20

30

40

50

高い運動エネルギーのミル粉碎は、金属結晶の転位密度を増加させることに関して好都合であるがしかし、高い運動エネルギーは、実際には2つの深刻な問題を生ずる。第1の問題は、多くの金属が、それらの延性のためにボール、チャンバーの壁または回転要素に付着しやすく、従ってそれ以上処理されにくうことであろう。このことは、アルミニウムのような軽金属にとって特に当てはまる。その結果として、完全に処理されない材料の部分は、ナノ安定化したCNT金属複合材料の所望の性質を有さない場合があり、それにより形成される製品の品質は、局所的に不完全である場合があり、完成品の破壊または破損をもたらすであろう。従って、全ての材料が完全に、かつ均一に処理されることは、非常に重要である。

【0047】

10

第2の問題は、金属結晶との組み合わせ効果、すなわちナノ安定化が、もはや生じない程度にまで、CNTが摩滅する（または擦り切れる、wear out）、または破壊されるであろう高い運動エネルギーで処理する場合に直面した。

【0048】

20

これらの問題を克服するために、本願発明の好ましい実施形態では、金属およびCNTの処理は、第1および第2の段階を含み、第1の処理段階では、金属のほとんどまたは全てが処理され、第2の段階では、CNTが加えられ、金属およびCNTが同時に処理される。従って、第1の段階では、本ミル粉碎段階において、CNTを摩滅しないように、CNTが加えられる前に、金属が高い運動エネルギーで100nm以下の結晶サイズに粉碎される。従って、第1の段階は、1nmから100nmの範囲の平均サイズを有する金属結晶を生成するのに適した時間（1つの実施形態では、20分から60分であると見出された）実施される。それから、第2の段階は、結晶のナノ構造の安定化をもたらすのに十分な時間（通常、5分から30分を要するのみでよい）実施される。第2の段階のこの短い時間は、CNTおよび金属のメカニカルアロイングを実施し、それによって、CNTを過度に破壊しない間に、CNTを金属マトリックス全体に亘って均一に分散させるのに十分である。

【0049】

30

第1の段階の際に、金属の付着を防ぐよう、金属成分の付着を防ぐミル粉碎剤（millling agent）として働き得るいくらかのCNTを、第1の段階の際に、すでに加えることが非常に効果的であることが証明されている。CNTのこの部分は、完全に粉碎され、如何なる顕著なナノ安定化効果も有さないであろうから、犠牲となるであろう。従って、第1の段階で加えられる、CNTのその部分は、金属成分の付着を防ぐ限り、できる限り少なく、維持されるであろう。

【0050】

40

更なる好ましい実施形態では、処理の際に、回転要素の回転速度は、周期的に、上昇かつ下降する。この方法は、例えば、ドイツ特許公報第196 35 500号に開示され、「周期運転（または循環運転、cycle operation）」と呼ばれる。回転要素の、高回転速度および低回転速度による交互の周期で処理を実施することによって、処理の際に、材料の付着を非常に効果的に防止できることが見出されている。例えば、上述の、参照した特許によってそれ自体が知られている循環運転は、金属およびCNTのメカニカルアロイングの特定の利用に非常に有益であることが証明されている。

【0051】

50

好ましい実施形態では、当該方法は、また、CNT粉末の形態におけるCNTの製造も含んでよい。当該方法は、アセチレン、メタン、エタン、エチレン、ブタン、ブテン、ブタジエンおよびベンゼンから成るグループの1つ以上を炭素供与体（または炭素ドナー、carbon donor）として用いる触媒炭素蒸着（または触媒炭素気相成長、catalytic carbon vapor deposition）によってCNTの粉末を作製する工程を含んでよい。好ましくは、該触媒は、Fe、Co、Mn、MoおよびNiから成るグループの2元素以上を含む。これらの触媒を用いて、CNTは、産業スケールでの製造を可能にする、高収率で形成できることが見出されている。好ましくは、CNT粉末を製造する工程は、500から10

00 で、2:3から3:2の範囲のモル比のMnとCoを含む触媒を用いた、C₁-C₃-炭化水素の触媒による分解の工程を含む。触媒、温度および炭素供与体のこの選択により、CNTが高収率で生産され、とりわけ、大きな凝集体の形状で、および、好適なマルチスクリールの形態を有して、生産される。

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図1】図1は、高品質のCNTの製造装置（または配置、setup）を示す概略図である。

【図2】図2は、凝集した一次触媒粒子からのCNT凝集体の生成を概略的に示す図である。

【図3】図3は、CNT凝集体のSEM写真である。

【図4】図4は、高度に交絡したCNTを示す、図3のCNT凝集体の拡大図である。

【図5】図5は、図1に示される製造装置により得られたCNT凝集体のサイズ分布を示すグラフである。

【図6a】図6aは、機能化前のCNT凝集体のSEM像である。

【図6b】図6bは、機能化後の同じCNT凝集体のSEM像である。

【図6c】図6cは、機能化後の単一のCNTを示すTEM像である。

【図7】図7は、液体合金の不活性雰囲気中の噴霧化のための装置を示す概略図である。

【図8a】図8aおよび図8bは、高エネルギーミル粉碎のために設計されたボールミルの側断面図および端断面図をそれぞれ示す。

【図8b】図8aおよび図8bは、高エネルギーミル粉碎のために設計されたボールミルの側断面図および端断面図をそれぞれ示す。

【図9】図9は、高エネルギーミル粉碎によるメカニカルアロイングのメカニズムを示す概念図である。

【図10】図10は、周期運転モード(mode)において、時間対HEMローターの回転数を示すグラフである。

【図11a】図11aは、複合粒子を通る断面の本願発明の複合材料のナノ構造を示す。

【図11b】図11bは、図11aと比較して、国際公開公報第2008/052642号および国際公開公報第2009/010296号から知られる複合材料の同様の断面図を示す。

【図12】図12は、CNTが金属結晶中に埋め込まれる、本願発明の実施形態に係る複合材料のSEM像を示す。

【発明を実施するための形態】

【0053】

本願発明の原理を理解することを促進する目的で、添付図面に示された好ましい実施形態に対して、以後言及がなされ、特殊な用語が、それを示すために用いられるであろう。それにもかかわらず、発明の技術的範囲の制限は、それによって、意図されるものではなく、示された製品のこのような変形例と更なる改良、方法および使用ならびにここに示される本願発明の原理のこのような更なる適用は、本願発明が係る当業者に対して、通常、現在または将来に起こるであろうと理解されるであろう。

【0054】

以下において、構成材料を製造する方法および構成材料から複合材料を製造する方法のための処理戦略(processing strategy)が説明されるであろう。また、複合材料を圧縮する別の方法において、複合材料の例示的な使用も示されるであろう。

【0055】

好ましい実施形態では、処理戦略は以下の工程を含む。

1.) 高品質のCNTの製造

2.) CNTの機能化

3.) 不活性雰囲気への液体金属または液体合金の噴霧

10

20

30

40

50

4.) 金属粉末の高エネルギー粉砕

5.) メカニカルアロイングによる金属中のCNTの機械的分散

6.) 金属CNTの複合粉末の圧縮と、

7.) 圧縮した試料の更なる処理

【0056】

最初の5つの工程は、本願発明の1つの実施形態に係る製造方法の実施形態を示しており、本願発明の1つの実施形態に係る複合材料が得られることが理解される。最後の2つの処理工程は、本願発明の1つの実施形態に係る複合材料の例示的な使用について言及している。

【0057】

1. 高品質のCNTの製造

図1に、流動床反応器（または流動層反応器、fluidized bed reactor）12において、触媒化学蒸着（または触媒化学気相成長、catalytic CVD）によって高品質のCNTを作製するための装置（setup）10が示されている。反応器12は、加熱手段14により加熱される。反応器12は、不活性ガスおよび反応ガスを導入するための下部入口16と、窒素、不活性ガスおよび反応器12からの副産物を排出するための上部排出開口18と、触媒を導入するための触媒入口20と、反応器12で形成されるCNTを排出するためのCNT排出開口22とを有する。

【0058】

好ましい実施形態では、多重スクロール型CNTは、ドイツ特許公報第10 2007 044 031号により知られる方法によって作製される。同出願は、本出願の優先日の後に公開されており、その全体の内容は、本明細書によって、参照により本出願に組み込まれる。

【0059】

まず、反応器12が加熱手段14によって温度650まで加熱される間に、不活性ガスとしての窒素が、下部入口16内に導入される。

【0060】

次に、触媒が、触媒入口20を通して導入される。ここで、触媒は、好ましくは、CoおよびMnのモル比が互いに2:3と3:2との間である、CoおよびMnベースの遷移金属の触媒である。

【0061】

次に、炭素供与体（carbon donor）および不活性ガスとしての炭化水素ガスを含む、反応ガスが、下部入口16に導入される。ここで、炭化水素ガスは、好ましくは、C₁-C₃-炭化水素を含む。反応ガスと不活性ガスとの比は、約9:1であつてよい。

【0062】

CNTの形態で蒸着した炭素は、CNT排出開口22にて排出される。

【0063】

触媒材料は、通常、30μmから100μmのサイズにまで粉砕される。図2に概略的に示されるように、多数の一次（または初期、primary）触媒粒子は、凝集してもよく、CVDによって、炭素が触媒粒子の表面上に堆積し、その結果、CNTが成長する。本願発明の好ましい製造方法によれば、図2の右半分に概略的に示されるように、CNTは、成長して、長く、交絡した纖維の凝集体を形成する。触媒の少なくとも一部は、CNT凝集体内に留まる（または残存する、remain）であろう。しかしながら、CNTの、非常に速く、かつ効率的な成長に起因して、凝集体の触媒の含有量は、無視できるようになるであろう。なぜなら、凝集体の炭素の含有量は、最終的には、95%よりも高い場合があり、いくらかの例では99%よりも高くさえある場合があるからである。

【0064】

図3に、その結果形成されたCNT凝集体のSEM像が示されている。該凝集体は、1mmよりも大きい直径を有しており、「ナノ標準（またはナノ基準、nano-standards）」によれば非常に大きい。図4では、直径に対する大きな長さの比を有する、多数の、高度

10

20

30

40

50

に交絡したC N Tを見る事ができる、C N T凝集体の拡大像が示される。図4から判るように、該C N Tは、個々のC N Tが、多数の、その間の(inbetween)屈曲および曲がりとともに、比較的短い直線部分のみを有するため、「巻いている（またはカールした、curly）」または「縮れた（kinky）」形状を有する。この巻きやすさ（または巻く傾向、curliness）または縮れやすさ（または縮れる傾向、kinkiness）は、本明細書内で、「多重スクロール構造（multi-scroll structure）」と呼ばれるC N Tの特有の構造に関係すると考えられている。多重スクロール構造は、それぞれのグラファイト層が、2以上の重なり合ったグラフェン層から成る、1以上の巻き取られたグラファイト層から成る構造である。この構造は、本出願の優先日の後に公開されたドイツ特許公開公報第10 200 7 044 031号で最初に報告されている。

10

【0065】

以下の表1に、図1の装置で製造された高純度の多重スクロールC N Tの特徴的な特性が要約されている。

【表1】

| 特性 | 値 | 単位 | 方法 |
|---------------|-----------|-------------------|-----------|
| 炭素純度 | >95 | 重量% | アッシング（灰化） |
| フリーアモルファスカーボン | - | 重量% | TEM |
| 平均の外径 | ~13 | nm | TEM |
| 平均の内径 | ~4 | nm | TEM |
| 長さ | 1 - >10 | μm | SEM |
| 嵩密度 | 130 - 150 | kg/m ³ | EN ISO 60 |

表1

【0066】

C N Tは、95重量%よりも大きい、非常に高い炭素の純度を有することに留意されたい。また、平均の外径は、長さが1 μmから10 μmにおいて、13 nmのみである、すなわち、C N Tは非常に高いアスペクト比を有する。更なる優れた特性は、130 kg / m³から150 kg / m³の範囲である高い嵩密度である。この高い嵩密度は、C N T凝集体の粉末の取り扱いを大幅に容易にし、容易な注入（pouring）およびその効率的な貯蔵（storing）を可能にする。このことは、産業スケールで本発明の複合材料に適用される場合、非常に重要である。

20

【0067】

表1の特性を有するC N T凝集体は、大量処理して、急速に、かつ効率的に、製造できる。今日でさえ、本出願人は、すでに、この種のC N T凝集体を年60トン製造する能力を有している。

30

【0068】

表2に、より低い生産能力ではあるが、本出願人が、また、製造できる非常に高い純度のC N T凝集体に関する上記と同じ特性が、要約されている。

40

【表2】

| 特性 | 値 | 単位 | 方法 |
|----------------|-----------|-------------------|-----------|
| 炭素純度 | >99 | 重量% | アッシング（灰化） |
| フリー・アモルファスカーボン | - | 重量% | TEM |
| 平均の外径 | ~13 | nm | TEM |
| 平均の内径 | ~4 | nm | TEM |
| 長さ | 1 - >10 | μm | SEM |
| 嵩密度 | 140 - 230 | kg/m ³ | EN ISO 60 |

表2

【0069】

図5は、CNT凝集体の粒子サイズの分布のグラフを示す。横軸は、μmで粒子サイズを表し、縦軸は、累積の容量（または累積の容積測定の含有量、cumulative volumetric content）を表す。図5のグラフから判るように、CNT凝集体のほとんど全ては、100 μmよりも大きいサイズを有する。このことは、実際には、全てのCNT凝集体が、標準フィルターによって捕集(filter)できることを意味する。これらのCNT凝集体は、欧洲特許第15051号によれば、呼吸性粉塵化の程度が低い。従って、本願発明の好ましい実施形態に用いられる極めて大きなCNT凝集体は、研究室から産業スケールに、本製造技術を移転する場合、最も重要である、CNTの安全かつ容易な取り扱いを可能にする。また、大きなCNT凝集体のサイズに起因して、CNT粉末は、その取り扱いを大幅に容易にもする、優れた注入性(pourability)を有する。従って、CNT凝集体は、ナノスケールの材料の特徴とマクロスケールの取り扱い性とを組み合わせることを可能にする。

【0070】

2. CNTの機能化

好ましい実施形態では、CNTは、メカニカルアロイングを実施する前に機能化される。機能化の目的は、複合材料の金属結晶のナノ安定化が向上できるよう、CNTを処理することである。好ましい実施形態では、この機能化は、CNTの少なくともいくらかの表面を凹凸化することによって実現される。

【0071】

ここで、図6aに示されるCNT凝集体に、100 kg/cm² (9.8 MPa) の高圧が付与される。この圧力を付与する際に、図6bに示すように、その凝集体構造自体は、維持される、すなわち、機能化されたCNTは、呼吸性粉塵化の低下と、容易な取り扱いとに関する上述の利点を保持する凝集体の形態で、まだ存在する。また、CNTが同じ内部の構造を維持する一方で、1または複数の最外層が破裂するか、または破壊し、それによって、図6cに示すように、凹凸面を生ずることが見出されている。凹凸面により、CNTと結晶との組み合わせ効果が向上し、そして、ナノ安定化効果を向上させる。

【0072】

3. 噴霧による金属粉末の生成

図7に、噴霧により金属粉末を生成するための装置24が示されている。装置24は、本発明の複合材料の構成要素として用いられる金属または金属の合金が、その中に溶融している、加熱手段を有する容器（または管、vessel）を含む。矢印32によって示されて、液体金属または液体合金は、チャンバー30内に注がれ、アルゴン噴射(driving)ガスによって、ノズルアセンブリ34を通じて不活性ガスを含むチャンバー36に送り込まれる。チャンバー36では、ノズルアセンブリ34から出ていく液体金属の噴霧は、アルゴン急冷ガス38によって急冷され、その結果、金属の液滴が、急速に凝固し、チャンバー36の床に堆積する金属粉末40を形成する。この粉末は、本願発明の複合材料の金属

成分を形成する。

【0073】

4. 金属粉末の高エネルギーミル粉碎および金属中のCNTの機械的分散

1節(またはセクション1)で示されるように製造され、かつ2節で示されるように機能化されたCNTと、3節で示されるように製造された金属の粉末とから複合材料を形成するように、CNTは、金属内部に分散される必要がある。好ましい実施形態では、このことは、図8aの側断面図および図8bの端断面図に示される、高エネルギーミル42で実施されるメカニカルアロイングによって実現される。高エネルギーミル42は、多数の回転アーム48を有する回転要素46が、回転要素46の回転軸が水平方向に延在するように配置されたミルチャンバー44を含む。図8の概略図では示されないが、回転要素46は、回転数が毎分1500回転以下、もしくはそれ以上にまで駆動するように、駆動手段に接続される。とりわけ、半径方向に、外側に位置するそれぞれのアーム48の先端が、少なくとも8.0m/s、好ましくは11.0m/sよりも大きい速度を、それ自体が固定されたままであるミルチャンバー44に対して得るよう、回転要素46が回転速度で駆動することができる。図8に示されないが、多数のボールは、ミル部材として、ミルチャンバー44内に備えられる。より詳細に以下に記載される2つのボール50の拡大図が、図9に示される。本実施例では、ボールは、鋼により作製され、直径5.1mmを有する。別の実施形態では、ボール50は、ZrO₂またはイットリア安定化前記ZrO₂より作製することができる。

10

20

30

40

50

【0074】

高エネルギーミル42内部のボールの充填度は、ボールによって占有される体積が、回転アーム48が届くことができる円筒状の体積の、外側に位置するミルチャンバー44の体積に一致するように選択される。すなわち、ボールによって占有される体積V_bが、 $V_b = V_c - \pi (r_R)^2 \cdot l$ に相当する。ここで、V_cはミルチャンバー44の体積、r_Rは回転アーム48の半径、lは、ミルチャンバー44の軸方向の長さである。同様の高エネルギーボールミルは、ドイツ特許公報第19635500号、ドイツ特許公開公報第4307083号およびドイツ特許公開公報第19504540号に開示されている。

【0075】

メカニカルアロイングの原理は、図9を参照して説明される。メカニカルアロイングは、粉末粒子52が、粉碎ボール(grinding ball)50の高いエネルギーの衝突により繰り返される、変形、破碎および溶接により処理されるプロセスである。メカニカルアロイングの過程で、CNT凝集体は分解され、金属粉末の粒子は砕け、このプロセスを経て、単一のCNTが、金属マトリックス内部に分散する。ボールの運動エネルギーは、速度に2乗して(または2次的に、quadratically)依存するため、ボールを10m/s以上の非常に高い速度にまで加速せざることが、主要な目的である。本願発明者らは、高速のストロボのシネマトポグラフィー(high speed stroboscopic cinematopgraphy)を用いて、ボールの運動を分析しており、ボールの最大相対速度が回転アーム48の先端の最大速度におおよそ一致することを確認できている。

【0076】

全ての種類のボールミルでは、処理される媒体に、衝突力、せん断力および摩擦力が付与されるがしかし、より高い運動エネルギーでは、衝突により移されるエネルギーの相対量は増加する。本願発明の構成において、処理される媒体に与えられる全ての機械加工からの、衝突の相対的な寄与は、可能な限り高いことが好ましい。この理由のために、図8に示される高エネルギーボールミル42は、到達できるボールの運動エネルギーが、より高いので、通常のドラム型ボールミル(drum-ball mill)、遊星ボールミルまたはアトライター(attritor)よりも好都合である。例えば、遊星ボールミルまたはアトライターにおいて、ボールの最大相対速度は、通常、5m/s以下である。ボールがミルチャンバーの回転によって動くように設定されるドラム型ボールミルでは、ボールの最大速度は、ミルチャンバーの回転速度およびミルチャンバーのサイズの両方に依存するであろう。低回

転速度では、ボールは、摩擦力とせん断力とが支配する、いわゆる「カスケードモード（cascade mode）」で動く。高回転数では、ボールの動きは、自由落下モード（mode）において、重力に起因してボールが加速する、いわゆる「カタラクトモード（cataract mode）」になり、従って、最大速度は、ボールミルの直径に依存するであろう。しかしながら、利用可能な最も大きなドラム型ボールミルでさえ、最大速度は、7 m/秒を超えることは困難であろう。従って、図8に示されるような、固定されたミルチャンバー44と、駆動する回転要素46とを有するHEMの構成は好ましい。

【0077】

高い運動エネルギーで、金属の粉末を処理する場合、複合材料の強化と関連する2つの効果を有する。第1の効果は、結晶サイズの減少である。ホールペッチ則に従い、降伏応力 σ_y は、結晶粒径dの平方根に反比例して増加する、すなわち、 $\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K_y}{\sqrt{d}}$ である。

10

ここで、 K_y は、材料定数であり、 σ_0 は完全結晶の降伏応力、すなわち、転位の移動に対する完全結晶の抵抗力である。従って、結晶のサイズを減少させることによって、材料の強度を増加できる。

【0078】

高いエネルギーの衝突に起因する金属の第2の効果は、結晶の転位密度の増加に起因した加工硬化の効果である。転位が堆積して、互いに相互作用し、転位の動きを著しく遅らせるピンニング点または障害物として働く。このことは、また、材料の降伏強度 σ_y の増加およびそれに続く延性の減少をもたらす。

20

【0079】

数学的には、降伏応力 σ_y と転位密度 ρ との相関関係は以下のように表すことができる。 $\sigma_y = G \cdot \alpha \cdot b \cdot \sqrt{\rho}$ 、ここで、Gは剛性率であり、bはバーガースベクトルであり、 α は材料特性定数である。

【0080】

しかしながら、多くの金属、とりわけアルミニウムのような軽金属は、高エネルギーミル粉碎による処理を困難にする、極めて高い延性を有する。その高い延性のために、該金属は、ミルチャンバー44の内壁または回転要素46に付着しやすく、従って完全には粉碎されない場合がある。このような付着は、ステアリン酸等のミル粉碎助剤（aid）を用いることによって防止できる。本願と同じ発明者らによる国際公開公報第2009/010297号では、CNT自体は、金属の粉末の付着を防止するミル粉碎剤（agent）として働くことができる事が説明されていた。しかしながら、金属粉末およびCNTが、同時に、十分なエネルギーで、かつ十分な時間、金属の結晶のサイズを100nm以下にまで減少させるよう、粉碎する場合に、CNTは、予想されるナノ安定化が大幅に損なわれる程度にまで損傷される傾向がある。

30

【0081】

好ましい実施形態によれば、高エネルギーミル粉碎は、従って、2つの段階で実施される。第1の段階では、金属の粉末と、CNTの粉末のわずかな部分とが処理される。この第1の段階は、200nmより小さい平均サイズ、好ましくは100nmより小さい平均サイズを有する金属結晶を生成するのに適した時間、通常、20分間から60分間、実施される。この第1の段階では、金属の付着を防止することができるであろう最少量のCNTが添加される。このCNTはミル粉碎剤として犠牲になる、つまり、完成した複合材料において、重要なナノ安定化効果を有さないであろう。

40

【0082】

第2の段階では、残りのCNTが加えられ、CNTおよび金属のメカニカルアロイングが実施される。この段階では、図3および図6bに示されるようなミクロスケールの凝集体が、メカニカルアロイングによって、金属マトリックス中に分散する、単一のCNTに分解される必要がある。実験では、高エネルギーミル粉碎によって、CNT合金を分解す

50

ることが、実際に可能であることが確認されており、このことは、他の分散方法では、達成するのが困難であろう。また、第2の段階の間に加えられた、金属マトリックス内部のCNTの統合性が、非常に良く、従ってナノ安定化の効果を可能にすることが観察されている。金属マトリックス中の交絡していないCNTの統合性に関して、大きいサイズの凝集体を用いることは、凝集体の内側のCNTが、外側のCNTによってある程度保護されているため、より好都合であると考えられる。

【0083】

更に、第1の段階では、回転要素46の回転速度は、図10のタイミングチャートに示されるように、好ましくは、周期的に上昇および下降する。図10から判るように、回転速度は、交互の周期（すなわち、4分間、毎分1500回転の高速サイクルおよび1分間、毎分800回転の低速サイクル）で制御される。回転速度の当該周期的な変調は、付着を妨げることが見出されている。このような周期運転は、ドイツ特許公報第19635500号にすでに開示され、本願発明の構成に、首尾よく適用されている。

10

【0084】

上述の処理によって、高転位密度と、200nmより小さい平均サイズ、好ましくは100nmの平均サイズとを有する金属結晶が、均一に分布したCNTによって、少なくとも部分的に分離され、かつ、マクロに安定化されている粉末の複合材料を得ることができる。図11aは、本願発明の実施形態に係る複合材料粒子の切断面を示す。図11aでは、金属成分は、アルミニウムであり、CNTは、上述の1節に示される処理によって得られた多重スクロール型である。図11aから判るように、複合材料は、CNTの網目構造に位置する、ナノスケールの金属結晶の等方的な分布により特徴付けられる。これと対照的に、図11bに示される国際公開公報第2008/052642号の複合材料は、不等方的な機械的特性をもたらす不等方的な層構造を有している。

20

【0085】

図12は、内部に分散したCNTを有するアルミニウムから成る複合材料のSEM像を示す。番号①で示される位置では、結晶粒界に沿って拡がるCNTの例を見ることができる。CNTは、互いにそれぞれの結晶を分離させ、それによって、効果的に結晶の粒成長を抑制し、転位密度を安定化させる。参照符号②で示される位置では、ナノ結晶の内部に含まれるか、または埋め込まれ、そして「髪の毛(hair)」のように、ナノ結晶の表面から突き出たCNTを見ることができる。これらのCNTは、上述の高エネルギーミル粉碎の過程で、針状の金属結晶内に押し付けられていると考えられる。それぞれの結晶内に埋め込まれるか、または含まれるこれらのCNTは、ナノ安定化効果に大きな役割を果たし、そして、これらのCNTは、それによって形成される、複合材料および圧縮した物品の、優れた機械的特性および熱安定性のために重要であると考えられる。

30

【0086】

好ましい実施形態では、複合粉末は、不動態化容器（または不動態化管、passivation vessel）内で（図示せず）不動態化処理が行われる。この不動態化において、完成した複合粉末は、ミルチャンバー42から排出され、さらに、真空中または不活性ガス雰囲気下で、不動態化容器に排出される。不動態化容器内で、複合材料は、ゆっくりと攪拌され、複合粉末をゆっくりと酸化させるよう、酸素が徐々に加えられる。この不動態化がゆっくりと実施されるほど、複合粉末の全酸素取り込み総量は、低下する。

40

【0087】

粉末の不動態化は、また、産業スケールにおける、製品または半完成品の製造用の原材料としての粉末の取り扱いを容易にする。

【0088】

5. 複合金属粉末の圧縮

複合材料の粉末は、粉末冶金法によって、半完成品または完成品を形成するための原材料として用いられ得る。とりわけ、本願発明の粉末材料は冷間等方圧加工(CIP)および熱間等方圧加工(HIP)によって、非常に好都合的に、更に処理できる。また、複合

50

材料は、いくつかの金属相の融点に近い高温における、熱間加工、粉末ミル粉碎または粉末押出しによって更に処理できる。CNTのナノ安定化効果に起因して、複合材料が粉末押出しありは流動成形（または流れ押し出し、flow pressing）によって処理できるほど、複合材料の粘性が高温でさえ増加することが観察されている。また、該粉末は連続した粉末圧延によって直接処理することもできる。

【 0 0 8 9 】

圧縮した、完成品または半完成品において、粉末粒子の優れた機械的特性が維持できることは、本願発明の複合材料の優れた利点である。例えば、多重スクロールC N TとA 1 5 × × ×とを用いる場合に、上述の4節に示されるようなメカニカルアロイング法を用いることによって、390 H Vよりも大きいピッカース硬さを有する複合材料が得られた。とりわけ、粉末材料を完成品または半製品に対して圧縮した後でさえ、ピッカース硬さはこの値の80%よりも大きい値に維持される。すなわち、ナノ構造を安定化させることに起因して、それぞれの複合粉末粒子の硬度は、圧縮した物品に大部分引き継ぐ(transfer)ことができる。本願発明以前に、圧縮した物品のこのような硬度は、不可能であった。

【 0 0 9 0 】

好ましい例示的な実施形態は、添付図面および本明細書において、詳細に示され、および規定されているがしかし、これらは、純粹に例と見なされるべきであり、本願発明を制限するものとして見なされるべきではない。好ましい例示的な実施形態のみが示され、および規定されていること、ならびに全ての変形例と改良が、添付の請求項の保護の範囲内にあり、現在または将来において、保護されるべきであることに留意されたい。

10

20

30

40

【 符号の説明 】

【 0 0 9 1 】

- 1 0 触媒化学蒸着装置
 1 2 流動床反応器
 1 4 加熱手段
 1 6 下部入口
 1 8 上部排出開口
 2 0 触媒入口

50

- 2 2 排出開口
 2 4 噴霧による金属粉末の生成装置
 2 6 容器
 2 8 加熱手段
 3 0 チャンバー
 3 2 アルゴン噴射ガス
 3 4 ノズルアセンブリ
 3 6 チャンバー
 3 8 アルゴン急冷ガス
 4 0 金属粉末
 4 2 高エネルギーミル
 4 4 ミルチャンバー
 4 6 回転要素
 4 8 回転要素 4 6 のアーム
 5 0 ミル粉碎ボール

10

【図 1】

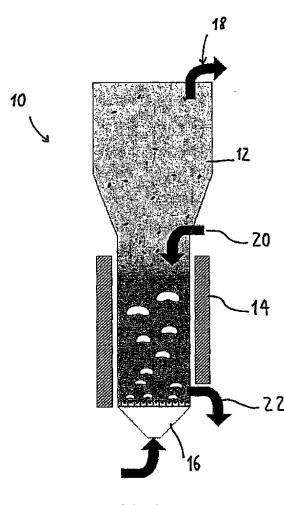
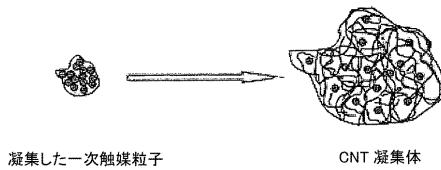


Fig. 1

【図 2】



凝聚した一次触媒粒子

図 2

【図 3】

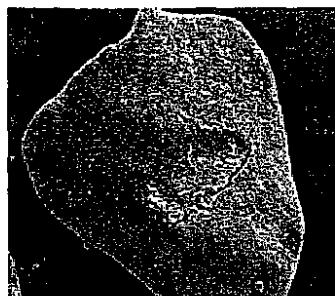


Fig. 3

【図 4】

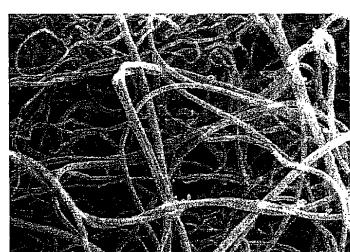
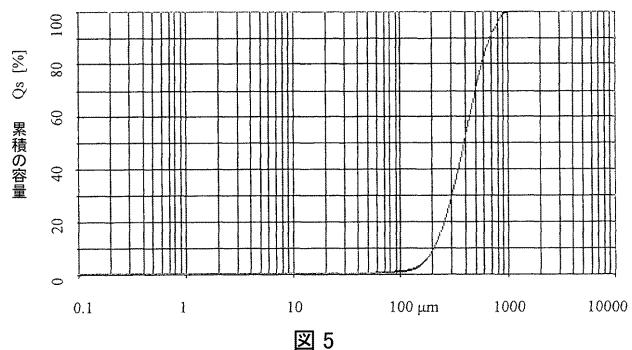


Fig. 4

【図 5】



【図 6 a】



Fig. 6a

【図 6 b】



Fig. 6b

【図 6 c】



Fig. 6c

【図 7】

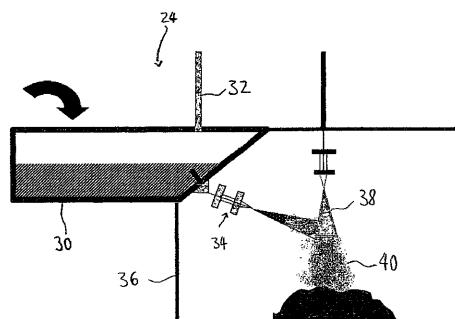


Fig. 7

【図 8 a】

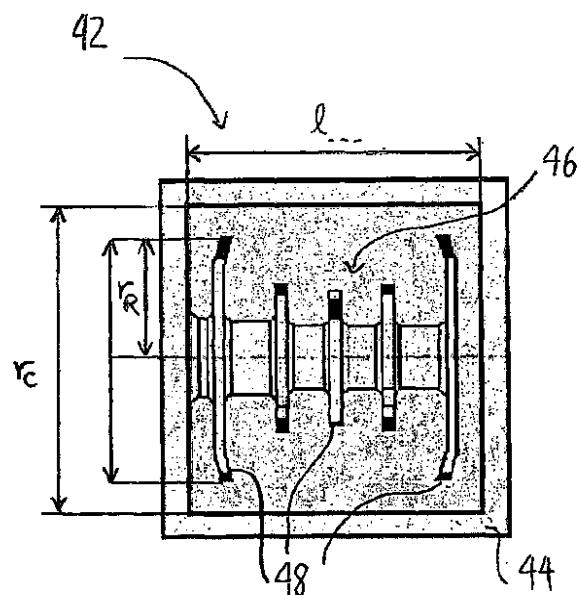


Fig. 8a

【図 8 b】

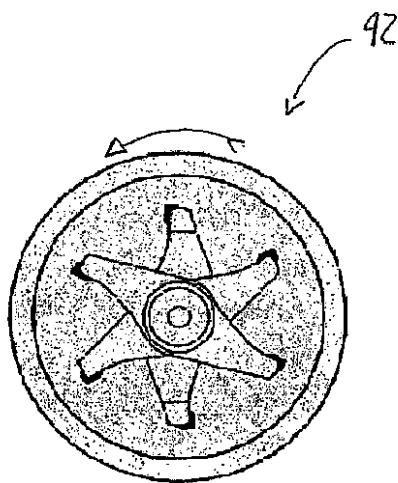


Fig. 8b

【図 9】

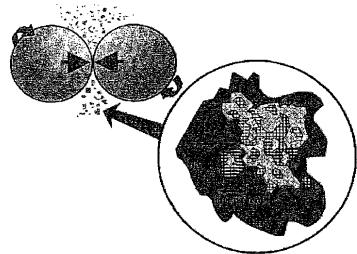


Fig. 9

【図 10】

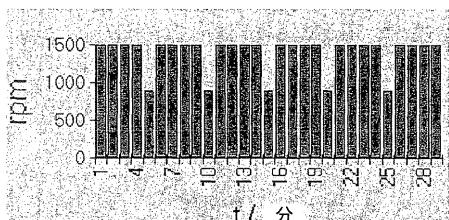


图10

【図 11 a】

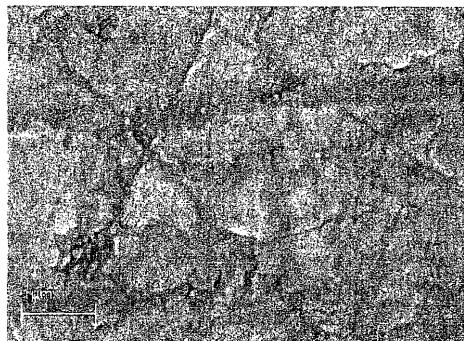


Fig. 11a

【図 11 b】

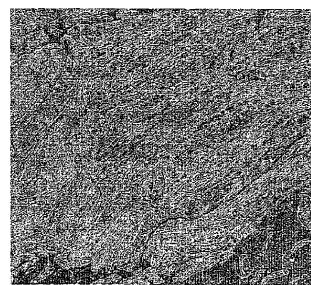


Fig. 11b

【図12】

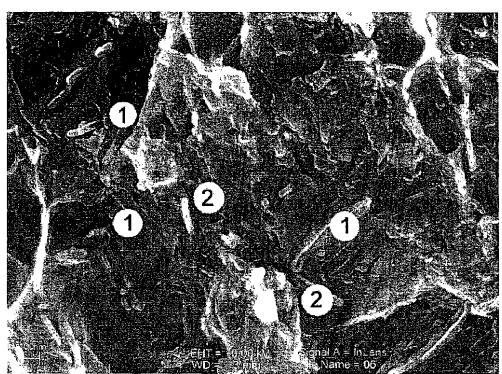


Fig. 12

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/000520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C22C47/14 C22C49/14 C01B31/02
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C22C C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | WO 2009/010297 A1 (ALCAN TECH & MAN AG [CH]; ADAMS HORST [CH]; DVORAK MICHAEL [CH]) 22 January 2009 (2009-01-22) cited in the application page 14, line 31 - page 17, line 7 | 1-44 |
| X | EP 1 918 249 A1 (ALCAN TECH & MAN LTD [CH]) 7 May 2008 (2008-05-07) paragraph [0030] | 1-44 |
| A | EDTMAIER C ET AL: "ALUMINIUM BASED CARBON NANOTUBE COMPOSITES BY MECHANICAL ALLOYING" PM POWDER METALLURGY WORLD CONGRESS PROCEEDINGS, XX, XX, 17 October 2004 (2004-10-17), pages 1-6, XP001248891 the whole document | 1-44 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

22 April 2010

04/05/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

González Junquera, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|---|
| International application No PCT/EP2010/000520 |
|---|

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | GEORGE ET AL: "Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/A1) composites" SCRIPTA MATERIALIA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 53, no. 10, 1 November 2005 (2005-11-01), pages 1159-1163, XP005045925 ISSN: 1359-6462 the whole document | 1-11 |
| A | ESAWI A ET AL: "Dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in aluminum powder" COMPOSITES, IPC BUSINESS PRESS LTD. HAYWARDS HEATH, GB, vol. 38, no. 2, 23 June 2006 (2006-06-23), pages 646-650, XP002413866 ISSN: 0010-4361 the whole document | 1-11 |
| A | US 2008/196801 A1 (ZHAO YONGHUA [US] ET AL) 21 August 2008 (2008-08-21) paragraph [0037]; table 1 | 1-44 |
| A | EP 1 463 131 A1 (CANON KK [JP]) 29 September 2004 (2004-09-29) paragraphs [0018] - [0020] | 1-44 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

| |
|------------------------------|
| International application No |
| PCT/EP2010/000520 |

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|----|------------------|-------------------------|------------|------------------|
| WO 2009010297 | A1 | 22-01-2009 | NONE | | |
| EP 1918249 | A1 | 07-05-2008 | CA 2668089 A1 | 08-05-2008 | |
| | | | CN 101553428 A | 07-10-2009 | |
| | | | WO 2008052642 A1 | 08-05-2008 | |
| | | | KR 20090087438 A | 17-08-2009 | |
| | | | US 2010068526 A1 | 18-03-2010 | |
| US 2008196801 | A1 | 21-08-2008 | NONE | | |
| EP 1463131 | A1 | 29-09-2004 | CA 2462168 A1 | 26-09-2004 | |
| | | | CN 1542997 A | 03-11-2004 | |
| | | | KR 20040085035 A | 07-10-2004 | |
| | | | TW 254473 B | 01-05-2006 | |
| | | | US 2007200101 A1 | 30-08-2007 | |
| | | | US 2004248011 A1 | 09-12-2004 | |

フロントページの続き

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード(参考) |
|--------------|-----------|---------------|
| C 22C 21/00 | (2006.01) | C 22C 21/00 N |
| C 22C 23/00 | (2006.01) | C 22C 23/00 |
| C 22C 47/14 | (2006.01) | C 22C 47/14 |
| C 22C 101/10 | (2006.01) | C 22C 101:10 |

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,S K,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ヘンニング・ツォーツ

ドイツ 5 7 4 8 2 ヴエンデン、マルトツシュトラーセ 1 番、ツォーツ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング内

(72)発明者 ミヒヤエル・ドヴォラク

イスイス 3 6 0 8 トゥーン、アルメンディンガーシュトラーセ 6 1 ベー番

(72)発明者 ホルスト・アダムス

イスイス 9 4 5 0 アルトシュテッテン、ラーンシュトラーセ 7 番

F ターム(参考) 4G146 AA11 AA16 AB04 AB06 AC02A AC02B AC03A AC22B AD17 AD19
AD21 AD26 BA12 BA48 BA49 BC09 BC33A BC33B BC42 BC44
CB01 CB09 CB10 CB19 CB34
4K018 AA03 AB07 BC16
4K020 AA04 AC04 BA03