

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-105460  
(P2003-105460A)

(43) 公開日 平成15年4月9日 (2003.4.9)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I     | ターマコード <sup>*</sup> (参考) |
|---------------------------|------|---------|--------------------------|
| C 2 2 C                   | 1/08 | C 2 2 C | E 4 K 0 1 8              |
| B 2 2 F                   | 3/11 | B 2 2 F | A                        |

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

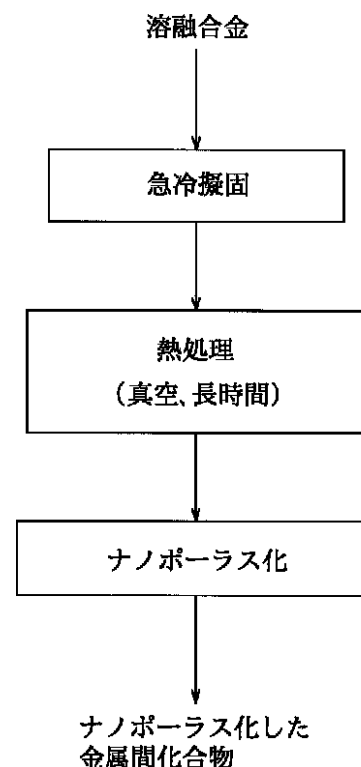
|   |                             |          |   |
|---|-----------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号   | 特願2001-293653(P2001-293653) | (71) 出願人 | 391012394<br>東北大学長<br>宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号    |
| (22) 出願日  | 平成13年9月26日 (2001.9.26)      | (72) 発明者 | 吉見 享祐<br>宮城県仙台市青葉区片平二丁目1-1                  |
| 特許法第30条第1項適用申請有り 平成13年3月28日<br>社団法人日本金属学会発行の「日本金属学会講演概要」<br>に発表 |                             | (72) 発明者 | 花田 修治<br>宮城県仙台市青葉区片平二丁目1-1                  |
|   |                             | (72) 発明者 | 井上 明久<br>宮城県仙台市青葉区片平二丁目1-1                  |
|   |                             | (74) 代理人 | 100072051<br>弁理士 杉村 興作 (外1名)                |
|   |                             | Fターム(参考) | 4K018 AA02 AA04 AA06 AA10 AA14<br>AA24 AA40 |

(54) 【発明の名称】 金属間化合物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来技術では作製できなかった微細な多数の孔を均一に分散させた金属間化合物およびその製造方法を提供する

【解決手段】 溶融合金を単ロール法や双ロールスピニング法などの急冷凝固技法によって急冷凝固させ、できあがった急冷凝固合金を、温度約425℃、約10<sup>-4</sup> Paの真空雰囲気チャンパー内で、約24時間熱処理を施し、合金中に凍結された熱空孔をこの熱処理によって、クラスター化して微細なナノメートルサイズの孔を有する金属間化合物を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ナノメータサイズの微細な多数の孔が均一に分布している、ことを特徴とする金属間化合物。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の金属間化合物において、

溶融合金を急冷凝固し、この急冷凝固させた合金に所定の温度範囲で熱処理を施すことによって得られる、ことを特徴とする金属間化合物。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の金属間化合物において、

前記溶融合金が、B2型FeAl、B2型AgMg、B2型AuCd、B2型CoTi、B2型FeTi、B2型CuZn、またはB2型CoFeに相当する組成を有する、ことを特徴とする金属間化合物。

【請求項 4】 請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の金属間化合物の製造方法であって、

溶融合金を急冷凝固し、この急冷凝固させた合金に、所定の温度範囲で熱処理を施すことによって、この合金全体にナノメータサイズの微細な多数の孔を均一に分布させることを特徴とする製造方法。

【請求項 5】 請求項 4 に記載の製造方法において、前記熱処理が、真空下、減圧下、或いは不活性なガス雰囲気中において施される、ことを特徴とする製造方法。

【請求項 6】 請求項 4 または 5 に記載の製造方法において、

前記溶融合金が B 2 型 F e A l であり、前記熱処理における前記所定の温度範囲が、400 ~ 450 である、ことを特徴とする製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属間化合物およびその製造方法に関するものであり、特に、金属間化合物中にナノメータサイズの微細な多数の孔が均一に分布していることを特徴とする金属間化合物およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、金属間化合物は、様々な組成、相、或いは結晶構造を有するものが開発されてきた。しかしながら、多孔体の金属間化合物、即ち、合金中に多数の微細な孔を分散させた例は、現在まで見られない。さらに、金属間化合物をナノメータサイズにまでポーラス化させる技術は存在しなかった。

【0003】多数の孔を有する金属、即ち多孔金属体としては発泡金属が知られているが、これらは合金や金属中に発泡樹脂を分散させこれらをガス化させて孔を形成させるものである。しかしながら、発泡金属は、一般的に孔の径が100~1000 μm程度であり、比表面積もそれほど大きくはないため、触媒や触媒担体として利用した際の触媒効果も高くない。このように、この技術は、微細なナノメーターオーダーの孔を形成させることができない。その他に焼結金属多孔体があるが、これは

一般的には孔の径が1~100 μm程度であり、比表面積もそれほど大きくはないため、発泡金属と同様に触媒効果も高くない。従って、この技術でも、微細なナノメーターオーダーの孔を形成させることには適さない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述した課題を解決し従来技術では作製できなかった微細な多数の孔を均一に分散させた金属間化合物およびその製造方法を提供する。このような微細な孔を有し比表面積を顕著に増加させた金属間化合物を提供できれば、様々な用途への利用が期待できる。例えば、このようなポーラス化した金属間化合物を触媒に利用したときは、高い比表面積によって触媒効果が大幅に増大させることが可能となる。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上述した課題を解決するために、本発明による金属間化合物は、ナノメータサイズの微細な多数の孔を均一に分布させた、ことを特徴とする。前記孔の孔径は、数nm~数100nmである。或いは、前記孔の孔径は数10nm~数100nmである。即ち、本発明による金属間化合物は、多数の熱空孔を有するような、1つまたは複数の種類の金属元素、および/または、1つまたは複数の種類の半金属元素を含む溶融合金を急冷凝固し、この急冷凝固させた合金に、所定の温度範囲で熱処理を施すことによって得ることができる金属間化合物であって、前記金属間化合物中にナノメータサイズの微細な多数の孔を均一に分布させた、ことを特徴とする。これによれば、ナノポーラス(微細な孔を多数有する)構造を有する金属間化合物が得られ、多数の微細な孔により比表面積が顕著に増加しているため、様々な用途への利用が期待できる。例えば、この金属間化合物は、比表面積が大きいため触媒効果を大幅に増大しており、様々な触媒や触媒担体などとして利用することが可能である。さらに、本発明による金属間化合物の表面に形成されるポア-即ち孔をナノサイズの金属容器と見立てることにより、ナノオーダーで様々な化学反応を制御することができるようになる。また、発泡金属のように発泡剤などを含まないため、本質的に高純度、不純物が少ないという利点もある。また、金属或いは半金属を成分としているため、耐水性、耐磨耗性に優れる。

【0006】また、本発明による金属間化合物は、前記溶融合金が、B2型FeAl、B2型AgMg、B2型AuCd、またはB2型CoFe、B2型CoTi、B2型FeTi、B2型CuZn、に相当する組成を有する、ことを特徴とする。即ち、本発明による金属間化合物は、ナノメータサイズの微細な多数の孔が均一に分布している、ことを特徴とするB2型FeAl金属間化合物であることを特徴とする。B2型の金属間化合物は、一般的に、高温で大量の熱空孔を有している、即ち、高温での平衡空孔濃度が著しく高いため、この熱空

孔を利用して本発明により容易にナノメートルサイズの微細な孔を形成することができる。

【0007】また、本発明による金属間化合物の製造方法は、多数の熱空孔を有するような、複数の金属元素、および/または、半金属元素を含む溶融合金を急冷凝固し、この急冷凝固させた合金に、所定の温度範囲で熱処理を施すことによって、この合金全体にナノメートルサイズの微細な多数の孔を均一に分布させることを特徴とする。これによれば、ナノメートルサイズの微細な多数の孔を均一かつ高密度に分布させた金属間化合物を、簡易、安価、かつ、大量に得ることができる。特に、既存の急冷凝固法用の装置（例えば、単ロール法用装置）、および、通常の加熱炉を使用することができ、特別な装置を必要とせず製造できるという利点がある。

【0008】また、本発明による金属間化合物の製造方法は、前記熱処理が、真空下、減圧下、或いは不活性なガス雰囲気中において施される、ことを特徴とする。本構成によれば、金属間化合物の表面或いは内部に酸化膜が形成されるのを除去することができる。即ち、酸素が存在しない状態（酸化を促進させる化学種が存在しない状態）であれば、真空下、減圧下、或いは窒素やアルゴンガス（不活性ガス）などの不活性なガス雰囲気中のいずれであっても良い。

【0009】また、本発明による金属間化合物の製造方法は、溶融合金がB2型FeAlの場合、前記熱処理における前記所定の温度範囲が、400～450である、ことを特徴とする。熱処理の温度範囲の下限は、熱空孔が微細な孔に変換するの十分な温度であれば良いが、低すぎれば微細孔への変換速度が遅すぎて製造効率の観点から好ましくない。また、温度範囲の上限は、融点以下であって相の変態が発生しないような温度であるが、処理温度が高すぎれば、微細孔への変換速度が速すぎて、短時間で熱空孔同士の連結が進み過ぎてナノメートルサイズよりも大きい孔へ成長してしまい熱処理を施す時間の管理が難しい。従って、温度範囲は各素材に対して、目的とする孔の径や密度に応じて、最適な温度設定をすべきである。例えば、B2型FeAlに対して500で熱処理をすると、空孔のクラスタリングを発生させ孔を形成することは容易であるが、微細なナノオーダーの孔を形成することは若干難しい。即ち、500では温度が高すぎ、空孔への変換速度が速すぎて微細なナノオーダーの孔が形成されても、即座により大きな孔へと変換してしまうか、或いは、相の変態が進み孔が埋まってしまう。逆に、300では、微細な孔を比較的短時間で形成させるためには温度が低すぎる。従って、上述したように、各素材に適合するように最適な温度範囲を設定することが、好適である。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、諸図面を参照しつつ本発明をより詳細に説明する。図1は、本発明によるナノメー

タサイズの微細な孔を有する金属間化合物を作製する製法の基本的な工程を示すブロック図である。図に示すように、金属間化合物を構成する2種以上の金属（本実施例の場合はB2型FeAlに相当する組成：Fe-46mol%Al（モル比でFe：54モル/Al：46モル））を熱して、溶融合金を得る。この溶融合金の融点は約1350～1400である。この溶融合金を単ロール法や双ロールスピニング法などの急冷凝固技法によって急冷凝固させる。即ち、これは、幾つかの金属間化合物において、大量の熱空孔が凍結されるという特徴に着目し、急冷凝固法によって融点直下の大量熱空孔を凍結させたものである。

【0011】ここで、急冷によって合金中に凍結された熱空孔について、より詳細に説明する。熱空孔は、無機質の物質であれば、絶対零度から少しでも温度が上昇すると、有限の濃度で存在することになると考えられているが、温度が高ければ高いほどその濃度は高くなる。即ち、熱空孔の平衡濃度は「温度の関数」となっている。原子空孔は様々な理由で導入される場合があるが、温度の関数で平衡濃度が変化するところが熱空孔の特徴である。このことにより、融点直下では平衡空孔濃度はその材料の最大値を示すと考えられる。本発明で使用するB2型金属間化合物は、高温での平衡空孔濃度が著しく高いことでよく知られている。従って、B2型金属間化合物は、空孔を利用するのに格好の材料系であることが理解できるであろう。ここで平衡空孔濃度とは、あくまでその材料が熱的に平衡状態にある場合の濃度であり、本発明で用いる急冷凝固法を用いれば、高温で発生した大量の熱空孔を非平衡な状態で凍結できる。ただし冷却速度が遅くなると、空孔濃度は常に平衡濃度に近づこうとする傾向を持つため、熱空孔は冷却過程の様々な要因で消滅し高温での空孔濃度に比べて小さくなる。空孔のクラスタリングは、熱空孔のこういった性質を利用したもので、いったん過飽和（非平衡）で凍結した熱空孔を、空孔が比較的動きやすい温度に再び上昇させる（即ち本発明による熱処理を行なう）ことによって短距離で拡散させ、互いが合体し空孔とは別の形態に変化することにより、見かけ上熱平衡空孔濃度に近づける、という操作をしている。ただし、空孔が合体したからといって、必ずしもポーア（孔）になるとは限らない。別の材料欠陥に変化する場合も有り得る。そういった意味でも、ポーラス化させる温度は低すぎず、高すぎずが重要だと考えられる。

【0012】できあがった急冷凝固合金を、温度約425、約10<sup>-4</sup>Paの真空雰囲気中のチャンパー内で、約2時間熱処理を施す。この場合の温度および時間は、熱空孔が微細な孔へと転換するのに十分な温度および時間であれば良い。合金中に凍結された熱空孔を、この熱処理によって、クラスター化させて微細なナノメートルサイズの孔へと変換する。本実施例で作製したリボン

内部や表面に形成された孔は、後述するように約数 10 nm のものであるが、凍結空孔の濃度やクラスタリング過程（設定温度、および処理時間）を制御することによって、孔のサイズや密度（分布状態）を変化させることができる。孔の元となるのは、結晶中に存在する格子欠陥、即ち、結晶中に存在するはずの位置にある原子が抜け落ちたものである。従って、約数個～数 100 個分くらいの原子の孔（空孔）が結合しクラスタリングして、結晶中に空隙即ち孔が形成されるものと考えられるため、理論的には、数 nm の径の孔を形成させることも可能である。クラスタリングの程度を大きくすれば、孔同士が連通するような構造にすることも可能であり、連通させたスポンジ状のものを形成すればフィルタ（或いは触媒担体）としての利用価値が向上する。

【0013】図 2 は、本発明による金属間化合物の製造工程およびその際に使用する装置を示す概略図である。図に示すように、容器 1 に、Fe - 46 mol % Al に相当する組成になるように、鉄およびアルミニウムを溶融させた熔融金属を入れる。容器 1 の下部にあるノズルから所定の流量で熔融金属が流れ出る。流れ出た熔融金属は、高速で回転するロール 2 上で急冷凝固され、その結果、ホイル状の急冷凝固リボンが作製される。その後、この急冷凝固リボンをチャンパー 3 内に入れる。チャンパー内に設けられたヒーター 4 によってチャンパー 3 内を所定の温度：425 まで加熱し、その温度に保ち急冷凝固リボンを約 24 時間に亘り熱処理する。この熱処理の際には、真空装置 5 により、チャンパー内を真空（約  $10^{-4}$  Pa）に保持することが好適である。この熱処理によって、急冷凝固リボン（即ち金属間化合物）の表面および内部、即ちリボン全体を微細なナノメータサイズの孔を形成させることができる。

【0014】本発明による製造方法で作製した金属間化合物に、実際に微細な孔が形成されていることを確かめるために以下の写真を撮った。図 3 A は、上述の実施例の単ロール法で作製した Fe - 46 mol % Al の急冷凝固リボンの外観写真であり、図 3 B は、3 A を線図的に示した模式図である。図に示すように、急冷凝固リボン 10 は薄片状の薄い金属片である。また、この時点では、微細なナノメータサイズの孔は形成されていない。なお、急冷凝固リボン 10 のサイズの比較参考のため写真の右の部分に乾電池を配置した。

【0015】図 4 A は、図 3 の Fe - 46 mol % Al の急冷凝固リボンに上述した熱処理を施した後の試料（リボン）表面を撮影した走査型電子顕微鏡写真であり、図 4 B は、4 A を線図的に示した模式図である。図に示すように、約数十 nm の径の微細な孔 20 が、ほぼ均一かつ高密度でリボン表面に形成されているのがわかる。

【0016】図 5 A は、図 3 の Fe - 46 mol % Al の急冷凝固リボンに上述した熱処理を施した後の試料

（リボン）内部を撮影した透過型電子顕微鏡写真であり、図 5 B は、4 A を線図的に示した模式図である。図から理解できるが、試料内部においても微細なナノメータオーダー、即ち約数十 nm の径の微細な直方体状の孔 30 が、ほぼ均一かつ高密度で形成されている。ごく少数であるが、孔の径が約数 nm のものも形成されているのが図面からわかる。なお、この場合の孔の径は単なる例示であって、熱処理の温度および処理時間によって孔の径は異なってくる。即ち、この実施例の条件で、処理時間をより短くすれば数 nm の径の孔を高密度で形成させることも可能であり、処理時間をより長くすれば孔をさらに成長させ数 100 nm の径の孔を形成させることも可能である。このことは、温度の関しても同様である。即ち、孔径は、素材の特性、処理温度および処理時間に依存する。

【0017】さらに、孔径を制御する因子として、もう一つ、急冷凝固法の違いによる冷却速度がある。冷却速度の違いにより、凍結空孔濃度が変化するので、空孔のクラスタリング過程、即ち、孔の分布密度、サイズに大きな影響を及ぼす。即ち、冷却速度が速いほど、凍結空孔濃度が高くなるものと考えられるため、合金中に高密度の微細な孔を効率良くかつ容易に作製するためには、合金を素早く急冷凝固させることが重要である。

【0018】上述した実施例は単なる例示であって、本発明は様々な変形および修正が可能である。例えば、当業者であれば、単ロール法以外の様々な急冷凝固技法（例えば回転紡糸法など）を使用して本発明を実現することも容易である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明によるナノメータサイズの微細な孔を有する金属間化合物を作製する製法の基本的な工程を示すブロック図である。

【図 2】 本発明による金属間化合物の製造工程やその際に使用する装置を示す概略図である。

【図 3 A】 単ロール法で作製した Fe - 46 mol % Al の急冷凝固リボンの外観写真である。

【図 3 B】 3 A を線図的に示した模式図である。

【図 4 A】 図 3 の Fe - 46 mol % Al の急冷凝固リボンに熱処理を施した後の試料表面を撮影した走査型電子顕微鏡写真である。

【図 4 B】 4 A を線図的に示した模式図である。

【図 5 A】 図 3 の Fe - 46 mol % Al の急冷凝固リボンに上述した熱処理を施した後の試料内部を撮影した透過型電子顕微鏡写真である。

【図 5 B】 5 A を線図的に示した模式図である。

【符号の説明】

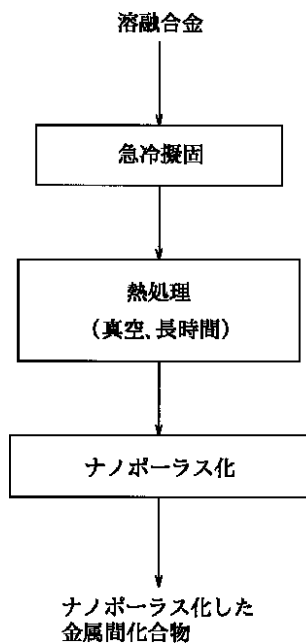
- 1 容器
- 2 ロール
- 3 チャンパー
- 4 ヒーター

5 真空装置

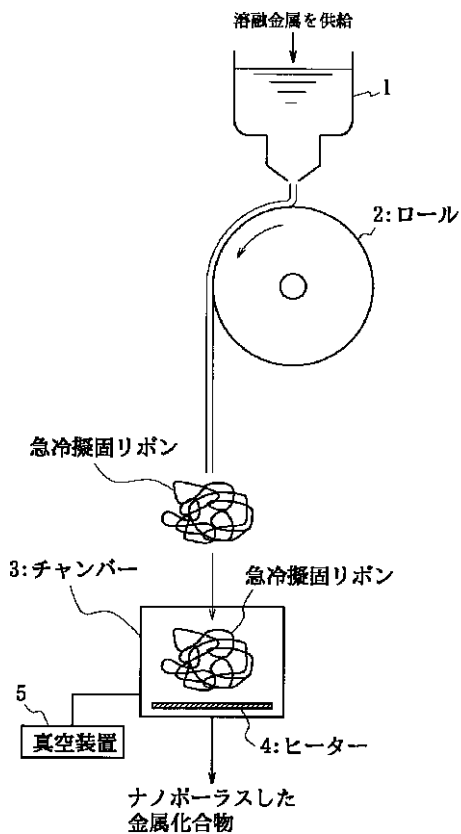
20,30 孔

10 急冷凝固リボン

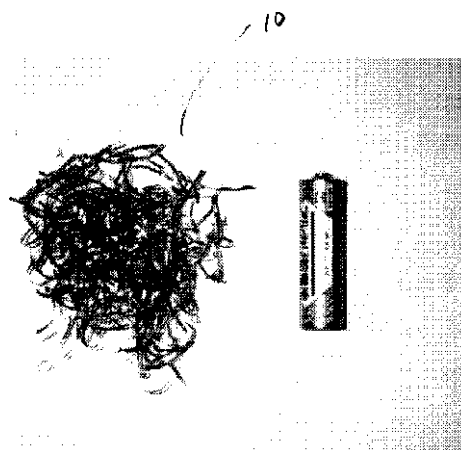
【図1】



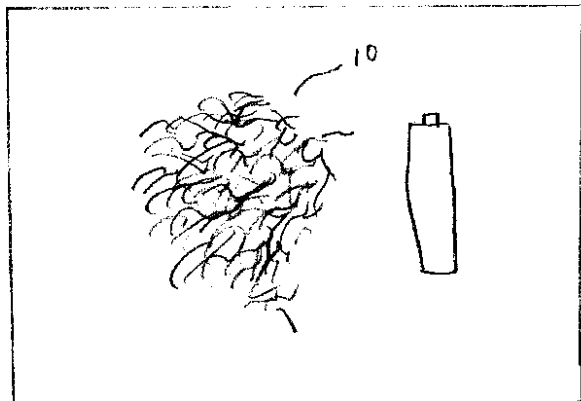
【図2】



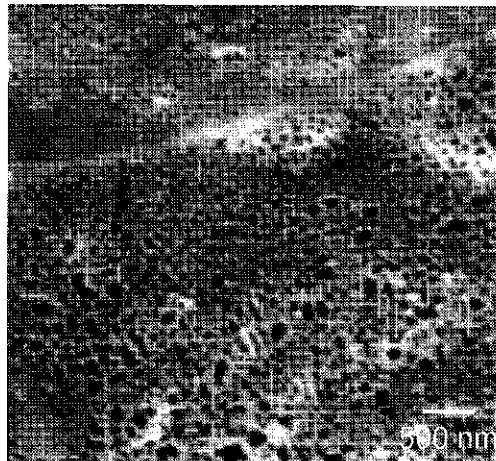
【図3A】



【図3B】

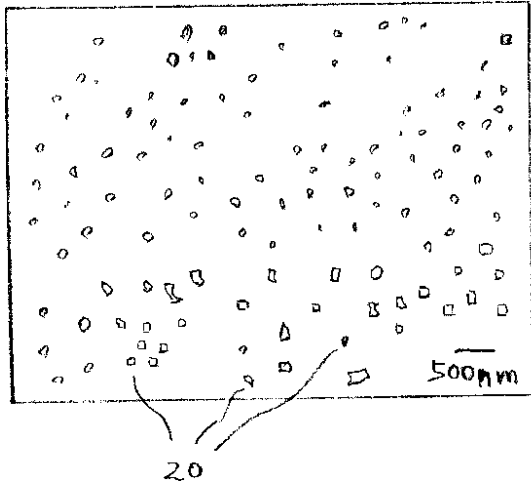


【図4A】

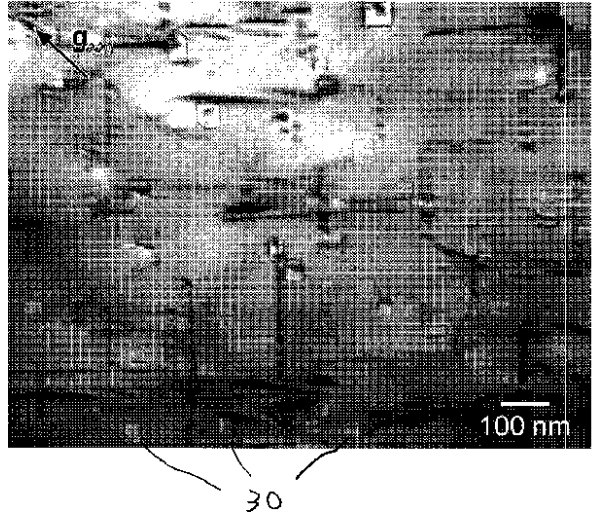


500 nm

【図4B】



【図5A】



【図5B】

