

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-244689  
(P2004-244689A)

(43) 公開日 平成16年9月2日(2004.9.2)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C 2 5 F 3/02  
B 2 2 D 25/02  
B 2 2 D 27/02

F I

C 2 5 F 3/02  
B 2 2 D 25/02  
B 2 2 D 27/02

テーマコード (参考)

Z  
G  
U

審査請求 有 請求項の数 18 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-36868 (P2003-36868)  
(22) 出願日 平成15年2月14日 (2003.2.14)

特許法第30条第1項適用申請有り 2002年11月2日 社団法人日本金属学会発行の「日本金属学会講演概要」に発表

(71) 出願人 391016945  
大阪大学長  
大阪府吹田市山田丘1番1号  
(74) 代理人 100072051  
弁理士 杉村 興作  
(72) 発明者 大中 逸雄  
大阪府豊中市東豊中1-32-12  
(72) 発明者 安田 秀幸  
兵庫県神戸市東灘区住吉山手7-1-22  
1  
(72) 発明者 藤本 慎司  
大阪府吹田市上山田6-8-203  
(72) 発明者 岸尾 光二  
千葉県柏市新柏1-12-1-E208

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔体の製造方法、及び多孔体

(57) 【要約】

【課題】空孔の大きさを微小領域で自由に制御することができるとともに、前記空孔のアスペクト比を向上させることのできる、多孔体の製造方法、及び微細かつ高アスペクト比の空孔を有する多孔体を提供する。

【解決手段】原料を溶解させた後、凝固させて2以上の相が規則的に晶出した合金系を製作する。次いで、前記合金系において晶出させた、前記2以上の相の内の少なくとも一つを除去し、この除去された相が位置した部分において空孔を形成して多孔体を製造する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

原料を溶解させた後、凝固させて 2 以上の相が規則的に晶出した合金系を作製する工程と、  
前記合金系において晶出させた、前記 2 以上の相の内の少なくとも一つを除去し、この除去された相が位置した部分において空孔を形成する工程と、  
を具えることを特徴とする、多孔体の製造方法。

## 【請求項 2】

前記凝固は磁場存在下で実施することを特徴とする、請求項 1 に記載の多孔体の製造方法。

10

## 【請求項 3】

前記磁場は、0.5 T ~ 10 T であることを特徴とする、請求項 2 に記載の多孔体の製造方法。

## 【請求項 4】

前記相の除去は、前記合金系を所定の溶液中に浸漬し、浸出させて行うことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一に記載の多孔体の製造方法。

## 【請求項 5】

前記相の除去は、前記合金系を所定の電解液中に浸漬し、電気化学的に除去することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一に記載の多孔体の製造方法。

## 【請求項 6】

前記電解液中に負電圧を印加し、前記合金系の、除去すべき所定の相のみを除去することを特徴とする、請求項 5 に記載の多孔体の製造方法。

20

## 【請求項 7】

前記電解液中に正電圧を印加し、前記合金系の、除去すべき所定の相に加えて、前記合金系の他の部分をも電気的に溶解させて除去して追加の空孔を形成することを特徴とする、請求項 5 に記載の多孔体の製造方法。

## 【請求項 8】

前記電解液中に界面活性剤を含有させることを特徴とする、請求項 5 ~ 7 のいずれか一に記載の多孔体の製造方法。

## 【請求項 9】

前記電解液中に粘度調整剤を含有させることを特徴とする、請求項 5 ~ 8 のいずれか一に記載の多孔体の製造方法。

30

## 【請求項 10】

前記合金系を作製した後において、前記合金系に塑性加工を施し、前記規則的組織を微細化する工程を具えることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一に記載の多孔体の製造方法。

## 【請求項 11】

前記塑性加工は押出加工であることを特徴とする、請求項 10 に記載の多孔体の製造方法。

## 【請求項 12】

前記塑性加工は圧延加工であることを特徴とする、請求項 10 に記載の多孔体の製造方法。

40

## 【請求項 13】

前記空孔を形成した後において、前記合金系に電気化学処理を施し、前記空孔の内表面に、前記合金系に含有された元素を晶出させる工程を具えることを特徴とする、請求項 1 ~ 12 のいずれか一に記載の多孔体の製造方法。

## 【請求項 14】

前記空孔のアスペクト比が 1000 以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 13 のいずれか一に記載の多孔体の製造方法。

## 【請求項 15】

50

前記空孔の大きさが  $0.1 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$  であることを特徴とする、請求項 1 ~ 14 のいずれか一に記載の多孔体の製造方法。

【請求項 16】

アスペクト比が 1000 以上である空孔を具えることを特徴とする、多孔体。

【請求項 17】

前記空孔の大きさが  $0.1 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$  であることを特徴とする、請求項 16 に記載の多孔体。

【請求項 18】

前記空孔の内表面に母材と異なる元素が晶出していることを特徴とする、請求項 16 又は 17 に記載の多孔体。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔体の製造方法及び多孔体に関する。

【0002】

【従来の技術】

フィルター機能や触媒機能を付加すること、及び軽量化を図るなどの観点より、表面あるいは表面から内部に貫通した微細な空孔を有する多孔体が注目を浴びている。従来、このような多孔体はレーザ加工などの微細加工技術や、電気化学的手法（陽極酸化）、あるいは発泡を用いて実施していた。

20

【0003】

上記レーザ加工などの方法においては、 $\mu\text{m}$  オーダの空孔を形成することは困難であるとともに、空孔の孔径に比較して深さが大きい（高アスペクト比）ものを形成することは困難であった。また、前記電気化学的手法においては、自己組織化によって孔径が決定されてしまうため、その大きさは  $\text{nm}$  オーダに限定されてしまい、 $\mu\text{m}$  オーダの孔径の空孔を有する多孔体の作製は困難であった。さらに、前記発泡を用いた方法では、 $\text{mm}$  オーダの空孔しか形成することができず、微細な空孔を有する多孔体を形成することは困難であるとともに、前記空孔のアスペクト比についても十分に大きくすることはできないでいた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

30

本発明は、空孔の大きさを微小領域で自由に制御することができるとともに、前記空孔のアスペクト比を向上させることのできる、多孔体の製造方法、及び微細かつ高アスペクト比の空孔を有する多孔体を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成すべく、本発明は、原料を溶解させた後、凝固させて 2 以上の相が規則的に晶出した合金系を作製する工程と、

前記合金系において晶出させた、前記 2 以上の相の内の少なくとも一つを除去し、この除去された相が位置した部分において空孔を形成する工程と、  
を具えることを特徴とする、多孔体の製造方法に関する。

40

【0006】

本発明によれば、目的とする多孔体を 2 以上の相が規則的に晶出してなる合金系から構成し、この合金系の少なくとも一相を選択的に除去することによって、その除去部分に空孔を形成して得るものである。したがって、前記合金系の除去すべき相の大きさを所定の範囲に規定すれば、その相を除去することによって、 $\text{nm}$  オーダから  $\mu\text{m}$  オーダの広範囲な領域の微細空孔、具体的には  $0.1 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$  の大きさの空孔を有する多孔体を簡易に製造することができる。

【0007】

また、前記除去すべき相は、前記合金系の内部に延在しているので、前記相を除去して得

50

た空孔は十分大きな深さを有し、高いアスペクト比、具体的には1000以上のアスペクト比を有する空孔を形成することができる。

【0008】

前記合金系は、原料から溶解凝固させて得る際に、前記凝固の過程で磁場を印加することが好ましい。これによって、前記原料の組成成分、並びに溶解法や凝固法などの製造方法及び製造条件などに依存することなく、微細な規則的組織を有する合金系を簡易に得ることができる。

【0009】

また、前記合金系から前記相を除去する際には、前記合金系を所定の溶液中に浸漬し、浸出させることにより実行する、あるいは前記合金系を所定の電解液中に浸漬し、電気化学的に処理することによって実行することが好ましい。このような方法を用いれば、前記相を簡易に除去することができる。なお、電気化学処理によって相除去を行う場合は、前記電解液中に界面活性剤や粘度調整剤を含有させることが好ましい。これによって、前述した選択的な相除去を簡易に行うことができる。

10

【0010】

さらに、上述した合金系を製造した後、相除去を行う前において、前記合金系に対して塑性加工を施すことが好ましい。これによって、前記合金系中の規則的組織の大きさを低減させることができ、除去すべき相の大きさも十分に低減することができる。したがって、所望する大きさの微細な空孔を有する多孔体を簡易に得ることができるようになる。

【0011】

また、本発明においては、前記空孔を形成した後の前記合金系に対して電気化学処理を施し、前記合金系に含有された元素を晶出させることが好ましい。例えば、前記合金系中にNi、Co、Tiなどの元素を含有させておくことにより、前記空孔の内表面に前記元素を晶出させることができ、触媒作用や耐食性を付加することができる。

20

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を発明の実施の形態に基づいて詳細に説明する。

図1～図5は、本発明の製造方法の各工程を説明するための図である。図1は、多孔体を構成する合金系を製造するために用いる凝固装置図である。図1に示す装置10においては、炉11内に発熱体12を有するとともに、炉11の周囲を覆うようにして電磁石13が設けられている。電磁石13内部にはコイル14が内蔵されている。また、発熱体12の下方には冷却装置15が設けられている。さらに、炉11の下方においては引き下げ装置16が設けられ、装置16に備え付けられた可動棒17の先端には原料Yが取り付けられている。

30

【0013】

原料Yは、炉11内の発熱体12によって溶解されると同時に、電磁石13による印加磁場の下、装置16によって下方に引き下げられる。そして、冷却装置15によって所定の磁場中凝固され、所定の合金系Xが得られる。この合金系Xは、後の工程において前記合金を構成する少なくとも一つの相を選択的に除去するため、2以上の相を含んでいることが必要である。例えば、合金系Xは偏晶系合金、共晶系合金、及び包晶系合金などから構成することができる。

40

【0014】

なお、上述した凝固過程において磁場印加は必須の要素ではないが、このような磁場印加を行うことにより、原料Yの組成成分、さらには凝固速度などの製造条件に依存することなく、2以上の相が規則的に晶出した合金系Xを得ることができる。このような観点から、前記印加磁場の大きさは0.5T～10Tに設定する。

【0015】

図2は、合金系Xの断面を概略的に示した図である。上述した工程を経ることにより、合金系Xは、例えば金属相Aの母材中に金属相Bがロッド状に分散したような構成を呈するようになる。

50

## 【0016】

また、上述した凝固過程を経ることにより、合金系X中の各相は相当程度に微細化するが、以下に詳述するように、合金系Xを構成する少なくとも一相を選択的に除去して空孔を形成し、多孔体を作製するので、前記除去すべき相の大きさが直接的に前記空孔の大きさに反映される。したがって、合金系Xを構成する相が十分に微細化されていない場合は、合金系Xに対して塑性加工を施し、構成相の大きさをさらに微細化することが好ましい。

## 【0017】

前記塑性加工の種類は特に限定されるものではないが、押出加工や圧延加工などを例示することができる。

## 【0018】

図3は、上述のような工程を経て得た合金系Xから、構成相を選択的に除去するための装置を概略的に示す図である。図3に示す除去装置20は、容器25内に所定の溶液27が満たされている。合金系Xは容器27内に浸漬させ、合金系Xから、所定の相のみを選択的に浸出させて除去する。これによって、合金系Xの、前記相が除去された位置には空孔が形成され、目的とする多孔体を得ることができる。

10

## 【0019】

溶液27は酸やアルカリなどの溶解性の強い溶液から構成する。具体的な組成及び濃度については、合金系Xの組成成分などに応じて決定する。

## 【0020】

図4は、合金系Xから所定の構成相を選択的に除去するための他の装置を概略的に示す図である。図4に示す装置30は、容器30内において電解液37が満たされており、電解液37中に浸漬するようにして参照電極38及び対極39が配置されている。参照電極38あるいは対極39と作用極である合金系X間に所定の電圧を印加し、電解液37中に合金系Xを浸漬すると、合金系Xからは所定の相のみが選択的に腐食及び溶出する。これによって、前記相が除去された位置には空孔が形成され、目的とする多孔体を得ることができる。

20

## 【0021】

この場合、参照電極38あるいは対極39と合金系X間に印加する電圧の大きさ、すなわち参照電極38あるいは対極39に対する合金系Xの電位を制御することにより、合金系Xの腐食及び溶出の状態を制御することができる。例えば、所定の相の溶解速度が高い電位に印加されるような状態に設定すれば、合金系Xより、目的とする相のみを選択的に除去することができるようになる。

30

## 【0022】

また、所定の相以外の相に対しても溶解速度が高い電位に設定すれば、合金系Xより前記除去すべき相に加えてその他の相、例えば合金系Xの母材を構成する相をも部分的に除去することができるようになる。したがって、最終的に得る多孔体の空孔数、すなわち多孔率を任意に設定することができるようになる。

## 【0023】

前記のような状態は、例えばAl-In合金において、別個に晶出したAl相及びIn相の内、In相のみを除去するような場合に採用することができる。後者のような状態は、同じくAl-In合金において、前記In相に加えて、前記Al相を部分的に除去するような場合に採用することができる。

40

## 【0024】

図4に示す装置を用いる電気化学的手法においては、電解液37中に界面活性剤や粘度調整剤を含有させることができる。これによって、目的とする相の選択的除去をより効果的に行うことができる。界面活性剤としては市販のものを用いることができ、粘度調整剤としてはリン酸などを用いることができる。

## 【0025】

図5は、本発明における好ましい態様を説明するための図である。上述した工程を経た合金系Xは、樹脂材41などによってその周囲を被覆して絶縁するとともに、合金系Xの下

50

面においてリード線42を付着させる。そして、リード線42を介して所定の電流を流すことにより、合金系Xに対して追加の電気化学処理を実施する。これによって、合金系Xの空孔の内表面に、合金系X中に含有させた他の元素を晶出させることができ、最終的に得る多孔体に対して所定の機能を付加することができる。

【0026】

例えば、原料Y中に予め微量の追加元素を含有させておくことにより、上述した追加の電気化学処理によって、合金系Xより前記追加元素を空孔の内表面上に晶出させることができ、目的とする多孔体に触媒作用や耐食性などの機能を付加することができる。追加の元素としては、Ni、Co及びTiなどを例示することができる。なお、樹脂材41は特に設けなくても良い。

10

【0027】

以上、図1～図4の工程、あるいは図1～図5の工程を経ることにより、nmオーダから $\mu\text{m}$ オーダの広範囲な領域、具体的には $0.1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ の大きさであって、アスペクト比が1000以上の空孔を有する多孔体を製造することができる。

【0028】

上述したように、本発明の多孔体における前記空孔の大きさは、従来のものに比較して極めて広範囲に設定できるとともに、極めて高いアスペクト比を呈する。

【0029】

なお、前記空孔の大きさは、空孔形状が円形状の場合はその直径を表し、空孔形状が矩形の場合はその一辺の長さを表す。

20

【0030】

【実施例】

Al-32.1wt%In合金を、図1に示すような装置を用いて成長速度 $100\text{mm}/\text{時間}$ 以下で凝固させ、Al母材中にInロッドが分散した微細な2つの金属相を生成させた。次いで、前記合金に対して圧延処理を施し、In相の大きさを $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ に設定した。次いで、前記合金を図4に示すような電解装置内に設置した。電解液は10%硝酸水溶液を用い、参照電極を塩化銀から構成するとともに、対極を白金から構成し、前記参照電極および作用極であるAl-In合金間に所定の電圧を印加することにより、前記合金よりIn相の選択的除去を実施した。

【0031】

このとき、前記塩化銀の電位に対してAl-In合金の電位を $0 \sim 2\text{V}$ に設定した際には、前記In相のみが選択的に腐食及び溶出されることが確認された。このようにして得た多孔体の顕微鏡写真を図6に示す。図6から明らかのように、このような選択除去工程を経て得た多孔体には約 $10\mu\text{m}$ であって、深さの大きな高アスペクト比の空孔が複数形成されていることが分かる。

30

【0032】

また、前記白金電極の電位を $0\text{V} \sim 2\text{V}$ に設定した際には、前記In相に加えて、前記Al母材が部分的に腐食されて溶出していることが確認された。

【0033】

なお、上述したAl-In合金系においては、In含有量が17重量%から51.5重量%間で変化させた場合においても、上述したような空孔が形成できることが確認された。また、硝酸水溶液における硝酸濃度を5-20%の範囲で変化させた場合においても、上述したような空孔が形成できることが確認された。

40

【0034】

以上、具体例を挙げながら発明の実施の形態に基づいて本発明を詳細に説明してきたが、本発明は上記内容に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない限りにおいてあらゆる変形や変更が可能である。

【0035】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、空孔の大きさを微小領域で自由に制御することが

50

できるとともに、前記空孔のアスペクト比を向上させることのできる、多孔体の製造方法、及び微細かつ高アスペクト比の空孔を有する多孔体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の多孔体の製造方法に用いる凝固装置図である。

【図2】本発明の多孔体を構成する合金系の断面図である。

【図3】本発明の多孔体の製造方法に用いる選択除去装置である。

【図4】本発明の多孔体の製造方法に用いる選択除去装置である。

【図5】本発明の多孔体の製造方法における好ましい態様における工程図である。

【図6】本発明の多孔体の表面顕微鏡写真である。

【符号の説明】

10

10 凝固装置

11 炉

12 発熱体

13 電磁石

14 コイル

15 冷却装置

16 引き下げ装置

17 可動棒

X 合金系

Y 原料

20

20、30 選択除去装置

25、35 容器

27 溶液

37 電解液

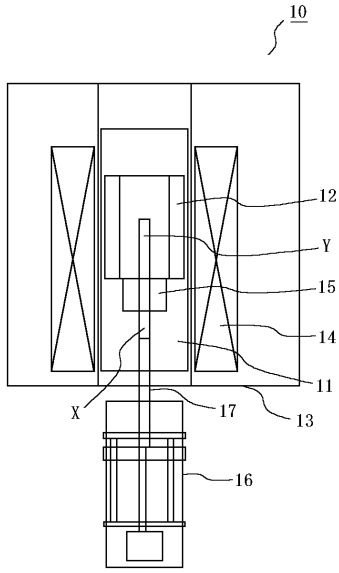
38 参照電極

39 対極

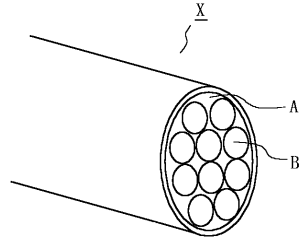
41 樹脂材

42 リード線

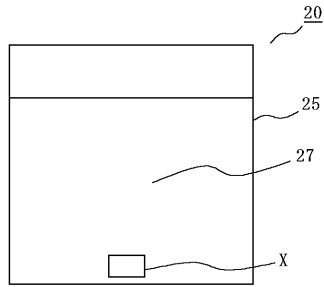
【 図 1 】



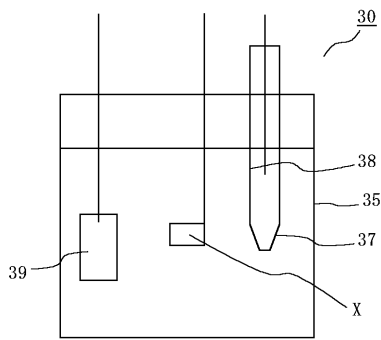
【 図 2 】



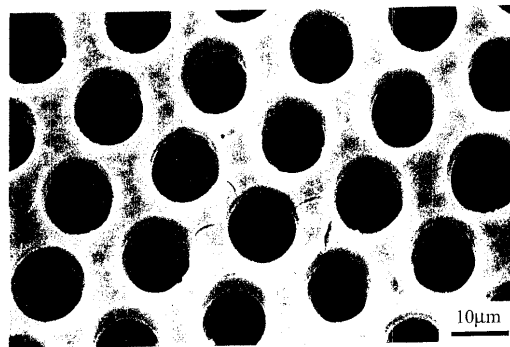
【 図 3 】



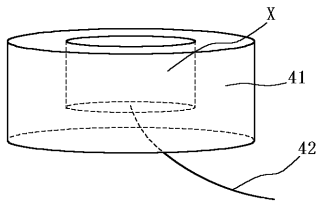
【 図 4 】



【 図 6 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 林 義則

大阪府箕面市稲1 - 5 - 22 第4マンション寺直501