(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-521238
(P2024-521238A)
(43)公表日　令和6年5月29日(2024.5.29)

(51)国際特許分類			FI		テーマコード（参考）
C22C	*47/14*	*(2006.01)*	C22C	47/14	4K018
C22C	*21/02*	*(2006.01)*	C22C	21/02	4K020
C22C	*9/02*	*(2006.01)*	C22C	9/02	4L047
C22C	*9/10*	*(2006.01)*	C22C	9/10	5H017
B22F	*1/05*	*(2022.01)*	B22F	1/05	

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2023-554284(P2023-554284)
(86)(22)出願日　令和4年5月10日(2022.5.10)
(85)翻訳文提出日　令和5年11月10日(2023.11.10)
(86)国際出願番号　PCT/EP2022/062655
(87)国際公開番号　WO2022/238413
(87)国際公開日　令和4年11月17日(2022.11.17)
(31)優先権主張番号　PCT/EP2021/062435
(32)優先日　令和3年5月11日(2021.5.11)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　512247223
マツクス－プランク－ゲゼルシヤフト ツール フエルデルング デル ヴイツセンシヤフテン エー フアウ
ＭＡＸ－ＰＬＡＮＣＫ－ＧＥＳＥＬＬＳＣＨＡＦＴ ＺＵＲ ＦＯｅＲＤＥＲＵＮＧ ＤＥＲ ＷＩＳＳＥＮＳＣＨＡＦＴＥＮ Ｅ．Ｖ．
ドイツ連邦共和国 ８０５３９ ミュンヘン ホーフガルテンシュトラーセ ８
Ｈｏｆｇａｒｔｅｎｓｔｒａｓｓｅ ８，８０５３９ Ｍｕｅｎｃｈｅｎ，Ｂｕｎｄｅｓｒｅｐｕｂｌｉｋ Ｄｅｕｔｓｃｈｌａｎｄ
(74)代理人　100079108
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　金属繊維のネットワーク及び繊維ネットワークの組立方法

(57)【要約】
本発明は、複数の金属繊維を含む繊維ネットワークの組立方法に関し、方法は、組立場所において複数の金属繊維から緩いネットワークを提供するステップと；複数の繊維を、５０Ｋ／分を超え、特に１００Ｋ／分を超え、特に２００Ｋ／分を超え、好ましくは１０００Ｋ／分を超える加熱速度で、それらの融点温度の５０～９８％の範囲内で選択される固着温度まで加熱することにより、個々の金属繊維の間に接触点を形成することによって；及び、複数の繊維を、５０Ｋ／分を超える、好ましくは１００Ｋ／分を超える冷却速度で冷却することによって、複数の金属繊維を互いに固着させるステップとを含む組立方法に関する。本発明は、接触点において互いに固着した複数の金属繊維を含む金属繊維のネットワークであって、金属繊維非円形断面、特に長方形、正方形、部分円、若しくは長軸と短軸とを有する楕円形の断面、又は上記金属繊維が円形断面を含み、繊維が、繊維の長さに沿って全体的に一定の幅を有し、その長さに沿った上記繊維の上記幅のばらつきは、４０％未満、好ましくは３０％未満、特に２０％未満である、金属繊維のネットワークにさらに関する。２０

【特許請求の範囲】
【請求項１】
複数の金属繊維（１０）を含む繊維ネットワークの組立方法であって：
組立場所（１２）において前記複数の金属繊維（１０）の緩いネットワークを提供するステップと；
個々の金属繊維（１０）の間に接触点（１４）を形成することによって、前記複数の金属繊維（１０）を互いに固着させるステップであって：
前記複数の繊維（１０）を、５０Ｋ／分を超え、特に１００Ｋ／分を超え、特に２００Ｋ／分を超え、好ましくは１０００Ｋ／分を超える加熱速度で、それらの融点温度の５０～９８％の範囲内で選択される固着温度まで加熱するステップと；
前記複数の繊維（１０）を、５０Ｋ／分を超え、好ましくは１００Ｋ／分を超える冷却速度で冷却するステップと、
によって行われるステップと、
を含む、組立方法。
【請求項２】
０秒～３０分の範囲内、特に０秒～１５分の範囲内、好ましくは０秒～５分の範囲内で選択される固着時間の間、前記固着温度を維持するステップをさらに含み、前記固着温度を維持する前記ステップが、前記複数の繊維の冷却の前に行われる、請求項１に記載の繊維ネットワークの組立方法。
【請求項３】
前記複数の繊維を互いに固着させる前記ステップの前に行われるさらなるステップを含み、前記さらなるステップが、前記繊維の溶融温度の２０～％の範囲内、特に室温から前記繊維の前記溶融温度の６０％までで選択される清浄化温度に前記複数の繊維を加熱することによって前記複数の繊維を清浄化することを含む、請求項１又は２に記載の繊維ネットワークの組立方法。
【請求項４】
前記複数の繊維を清浄化する前記ステップが、前記組立場所にガス流を使用することを含む、請求項３に記載の繊維ネットワークの組立方法。
【請求項５】
前記複数の繊維を清浄化する前記ステップが、前記組立場所の気圧を、好ましくは８０ｋＰａ未満の圧力まで、より好ましくは５０ｋＰａ未満まで、さらにより好ましくは１０ｋＰａ未満まで、特に１ｋＰａ未満まで、０．１ｋＰａ未満まで、又はさらには０．０００１ｋＰａ以下まで低下させることを含む、請求項３又は４に記載の繊維ネットワークの組立方法。
【請求項６】
清浄化の前記さらなるステップが、除去する化合物を決定することと、除去する前記化合物の蒸気圧曲線に基づいて圧力の低下及び／又は温度の上昇を選択することとを含み、特にさらに、段階的に又は連続的な方法での、前記蒸気圧曲線に基づいた前記圧力の低下及び／又は前記温度の上昇を含む、請求項３～５のいずれか一項に記載の繊維ネットワークの組立方法。
【請求項７】
前記複数の金属繊維（１０）を互いに固着させる前に、前記方法が、前記複数の金属繊維（１０）を、特に１ＧＰａ未満である、あらかじめ決定された圧力に曝露するステップをさらに含む、請求項１～６のいずれか一項に記載の繊維ネットワークの組立方法。
【請求項８】
アルゴン、Ａｒ－Ｗ５（Ａｒ中５体積％のＨ２）、Ａｒ－Ｗ２（Ａｒ中２体積％のＨ２）、フォーミングガス（Ｎ２中５体積％のＨ２）又は別の貴ガスなどの保護ガスが前記組立場所（１２）に供給される、請求項１～７のいずれか一項に記載の繊維ネットワークの組立方法。
【請求項９】

前記繊維（１０）を加熱する前記ステップが、誘導炉、赤外炉、高温セラミック発熱体、及び／又は、例えばコンベア炉などのゾーン炉によって行われる、請求項１～８のいずれか一項に記載の繊維ネットワークの組立方法。

【請求項１０】

加熱する前記ステップが連続炉によって行われる、請求項１～９のいずれか一項に記載の繊維ネットワークの組立方法。

【請求項１１】

前記固着温度が電子顕微鏡法によってその場で求められる、請求項１～１０のいずれか一項に記載の繊維ネットワークの組立方法。

【請求項１２】

前記固着温度が、前記金属繊維の前記融点温度の８０～９８％の範囲内、特に９０～９８％の範囲内で選択される、請求項１～１１のいずれか一項に記載の繊維ネットワークの組立方法。

【請求項１３】

前記複数の繊維を加熱するステップ、固着温度を維持する前記任意選択によるステップ、及び前記複数の繊維を冷却する前記ステップが、３０分未満、好ましくは１５分未満、特に５分未満、特に１分未満のあらかじめ決定された時間で行われる、請求項１～１２のいずれか一項に記載の繊維ネットワークの組立方法。

【請求項１４】

前記あらかじめ決定された時間が、前記複数の繊維を加熱するステップと、前記複数の繊維を冷却するステップとの間で等しく分割される、請求項１～１３のいずれか一項に記載の繊維ネットワークの組立方法。

【請求項１５】

前記繊維を冷却する前記ステップにおいて、前記繊維が前記金属繊維の前記融点温度の６０％以下の温度に冷却されるまで、前記冷却速度が５０Ｋ／分を超え、好ましくは１００Ｋ／分を超えて維持される、請求項１～１４のいずれか一項に記載の繊維ネットワークの組立方法。

【請求項１６】

前記金属繊維（１０）が、１．０ｍｍ以上の長さ、及び／又は１００μｍ以下の幅、及び／又は５０μｍ以下の厚さを有する、請求項１～１５のいずれか一項に記載の繊維ネットワークの組立方法。

【請求項１７】

前記複数の繊維を加熱する前記ステップを行う前に、長さに沿った前記繊維の前記幅が、前記繊維の初期の幅と比較して２０％未満だけ、より好ましくは１０％未満だけ、さらにより好ましくは５％未満だけ、又は最も好ましくは１％未満だけ変化する、請求項１～１６のいずれか一項に記載の繊維ネットワークの組立方法。

【請求項１８】

互いに固着させる前及び／又は後の前記金属繊維（１０）が、ＤＳＣ測定中に加熱した場合に発熱事象を示し、前記発熱事象によって、好ましくは０．１ｋＪ／ｇ以上の量、より好ましくは０．５ｋＪ／ｇ以上の量、さらにより好ましくは１．０ｋＪ／ｇ以上の量、最も好ましくは１．５ｋＪ／ｇ以上の量のエネルギーが放出される、請求項１～１７のいずれか一項に記載の繊維ネットワークの組立方法。

【請求項１９】

前記金属繊維（１０）が、非円形断面、特に長方形、正方形、部分円、又は長軸と短軸とを有する楕円形の断面を含む、請求項１～１８のいずれか一項に記載の繊維ネットワークの組立方法。

【請求項２０】

前記短軸の前記長軸に対する比が、１～０．０５の範囲内、好ましくは０．７～０．１の範囲内、特に０．５～０．１の範囲内にある、請求項１８に記載の繊維ネットワークの組立方法。

【請求項２１】
前記金属繊維（１０）が円形断面を含む、先行する請求項１～１７のいずれか一項に記載の繊維ネットワークの組立方法。
【請求項２２】
特に垂直又は水平溶融紡糸によって、前記金属繊維の溶融材料に対して10^{2}Ｋｍｉｎ$^{-1}$以上の冷却速度を使用することによって、前記金属繊維（１０）を得ることができる、請求項１～２１のいずれか一項に記載の繊維ネットワークの組立方法。
【請求項２３】
前記複数の金属繊維の前記金属繊維（１０）の少なくとも一部が非晶質であるか、又は前記複数の金属繊維の前記金属繊維（１０）の少なくとも一部がナノ結晶である、請求項１～２２のいずれか一項に記載の繊維ネットワークの組立方法。
【請求項２４】
前記金属繊維（１０）が互いに電気的に接触する、請求項１～２３のいずれか一項に記載の繊維ネットワークの組立方法。
【請求項２５】
前記金属繊維（１０）が互いに直接電気的に接触する、請求項１～２４のいずれか一項に記載の繊維ネットワークの組立方法。
【請求項２６】
前記金属繊維（１０）が、銅、銀、金、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、鉄、クロム、バナジウム、チタン、アルミニウム、ケイ素、リチウム、マンガン、ホウ素、上記の組み合わせ、及び前記上記の１つ以上を含む合金、例えばＣｕＳｎ８、ＣｕＳｉ４、ＡｌＳｉ１、Ｎｉ、ステンレス鋼、Ｃｕ、Ａｌ、又はvitrovac合金の少なくとも１つを含む、請求項１～２５のいずれか一項に記載の繊維ネットワークの組立方法。
【請求項２７】
金属繊維のネットワークであって、
接触点（１４）において互いに固着した複数の金属繊維を含み；
前記金属繊維（１０）非円形断面、特に長方形、正方形、部分円、若しくは長軸と短軸とを有する楕円形の断面、又は
前記金属繊維（１０）は円形断面を含み、
前記繊維（１０）は、前記繊維の長さに沿って全体的に一定の幅を有し、その長さに沿った前記繊維の前記幅のばらつきは、４０％未満、好ましくは３０％未満、特に２０％未満である、金属繊維のネットワーク。
【請求項２８】
前記複数の金属繊維の前記金属繊維（１０）がくびれ（１６）を含まない、請求項２７に記載のネットワーク。
【請求項２９】
前記複数の繊維の個々の繊維が互いに焼結される、請求項２７又は２８に記載の金属繊維のネットワーク。
【請求項３０】
前記短軸の前記長軸に対する比が、１～０．０５の範囲内、好ましくは０．７～０．１の範囲内、特に０．５～０．１の範囲内にある、先行する請求項の請求項２７～２９のいずれか一項に記載の金属繊維のネットワーク。
【請求項３１】
前記ネットワークが、規則的又は不規則なネットワークである、先行する請求項２７～３０のいずれか一項に記載の金属繊維のネットワーク。
【請求項３２】
前記ネットワークが、前記複数の金属繊維の前記金属繊維の間に開放細孔を有する、先行する請求項２７～３１のいずれか一項に記載の金属繊維のネットワーク。
【請求項３３】
前記金属繊維の間の接触点（１２）が、前記ネットワークの３次元構造全体にわたって

不規則又は規則的に分布している、先行する請求項２７～３２のいずれか一項に記載の金属繊維のネットワーク。
【請求項３４】
先行する請求項１～２６のいずれか一項に記載の方法によって得ることができる、金属繊維のネットワーク、特に請求項２７～３３のいずれか一項に記載のネットワーク。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、複数の金属繊維を含む繊維ネットワークの組立方法、及び金属繊維のネットワークに関する。
【背景技術】
【０００２】
現在、繊維のネットワークは、例えばフィルターから電池にまで及ぶ多種多様な用途に使用されている。
【０００３】
従来、空気などの気体又は液体の濾過は、金属繊維メッシュ又は発泡体に基づいている。現在、このようなメッシュ又は発泡体は、自動車用途のオイルフィルターから流体又は空気などの気体の洗浄システムにまで及ぶ多種多様な装置の一部である。
【０００４】
従来周知のフィルターは、通常、円形断面を含む金属繊維（例えばオイルフィルター）、又は炭素をベースとする発泡体（例えばＨＥＰＡフィルター）に基づいている。円形断面を有する金属繊維でできたフィルターは、そのような繊維が、高い機械的安定性を有するが、小さい表面対体積比を有することを特徴とする。しかし、このようなフィルターは、通常、多量の繊維が必要となるのでかなりの高重量を有する。他方、炭素発泡体でできたフィルターは、大部分が非常に脆弱であるが、軽量であり非常に大きな内部表面積を有する。さらに、このような従来周知のフィルターの濾過容量は理想的ではないことが注目される。
【０００５】
別の応用分野では、金属繊維のネットワークは、補助電極として使用される場合に二次電池の性能を改善することもできる。金属繊維のこのようなネットワークは、燃料電池及び加水分解などの電気化学用途における触媒材料の性能に寄与することもでき、又は電磁遮蔽材料中の構成要素として、フィルターとして、又は組織材料として、及び組織ハイブリッド材料であって、添加剤として、例えば綿、絹、又は羊毛をも含むことができる組織ハイブリッド材料として寄与することもできる。
【０００６】
上記の多種多様な応用分野のために、それらの応用分野に応じた異なる限定的な特性を有する繊維ネットワークを製造可能にする必要性が高まっている。
【０００７】
繊維ネットワークの従来周知の製造プロセスでは、複数の繊維がホットプレスに供給され、高圧に曝露される。次に、複数の繊維は炉の中に入れられ、繊維の溶融温度に近い温度までゆっくりと加熱され、同時に、複数の繊維は上記圧力に依然として曝露されている。繊維が互いに接続されるまで、高温が維持される。その後、製造されたネットワークはゆっくりと冷却される。
【０００８】
上記プロセスは「焼結」としても知られている。このようなプロセスは、通常、使用されるオーブンの能力に応じて１時間以上かかる。ここで、従来の焼結では、繊維を互いに接続するのに十分高い温度に到達する前に繊維が緩和すると認識されていた。これらの緩和過程(relaxation process)によって、繊維から貯蔵エネルギーが放出される。一例として、急冷技術、例えば溶融紡糸によって得られた繊維は、相当量の貯蔵エネルギーを有することができる。

【０００９】
上記プロセスの推進力は、繊維表面の減少、及びそれらの自由エネルギーΔＧの関連する減少である。自由エネルギーΔＧは、表面成分ΔG_S、体積成分ΔG_V、及び粒界成分ΔG_Bに分割することができる。この関係は式（１）で示される。繊維の焼結中、体積部分はほぼ一定のままであり（$\Delta G_V = 0$）、一方、粒界部分は、転移のため、すなわち表面が減少するため増加し（$\Delta G_B > 0$）、体積部分は減少する（$\Delta G_V < 0$）。体積パートΔG_Vは、明らかに粒界パートΔG_Bよりも重要であり、これによって系の全自由エネルギーの負の変化が生じ（$\Delta G < 0$）、あるエネルギー閾値（活性化エネルギー）を超えるとすぐに、プロセスが自発的に起こる。従来の焼結プロセス中、ΔＧの減少は、繊維の円形化(rounding)とも関連しており、すなわち、本明細書では円形化とも呼ばれる繊維直径の円形への変化とも関連している。

$$\Delta G_T = \Delta G_V + \Delta G_B + \Delta G_S$$

【００１０】
ここで、超えられるエネルギー閾値は、拡散の活性化エネルギーE_Aである（式（２））。ここで、D_0は温度依存性拡散係数であり、ｋはボルツマン定数であり、Ｔは絶対温度であり、Ｄは温度依存性拡散係数である。温度依存性拡散係数Ｄ（単位$m^2 s^{-1}$）が大きいほど、繊維の円形化が速く起こる。ここで、温度は、活性化エネルギーE_Aの実現に関与するだけでなく、速度決定因子でもある。

【数１】

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{E_A}{kT}} \qquad (2)$$

【００１１】
したがって、このような周知の焼結プロセスは、原子レベルの再配列プロセス（拡散）によって起こり、溶融した繊維の再生を伴うプロセスによって起こるのではない。その熱力学的目標は、実現可能な最小表面で実現可能な最大体積を実現することである。その理想的な比率は、完全な球体で実現される。

【００１２】
繊維ネットワークの従来周知の製造方法では、例えば限定された断面の繊維を有する繊維ネットワークを製造するために、この効果を実際に制御することができない。

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１３】
したがって、本発明の目的は、繊維断面がより十分に制御された繊維ネットワークの組立方法と、対応する繊維ネットワークとを提供することである。この目的は、独立請求項の主題に解決される。

【課題を解決するための手段】
【００１４】
特に、本発明は、複数の金属繊維を含む繊維ネットワークの組立方法であって：
組立場所(assembling site)において複数の金属繊維の緩いネットワーク(loose network)を提供するステップと；
個々の金属繊維の間に接触点を形成することによって、複数の金属繊維を互いに固着させるステップであって：
複数の繊維を、５０Ｋ／分を超え、特に１００Ｋ／分を超え、特に２００Ｋ／分を超え、好ましくは１０００Ｋ／分を超える加熱速度で、それらの融点温度の５０～９８％の範囲内で選択される固着温度まで加熱するステップと；
複数の繊維を、２０Ｋ／分を超え、好ましくは５０Ｋ／分を超え、好ましくは１００Ｋ／分を超える冷却速度で、特にそれらの融点の６０％の温度まで冷却するステップと、によって行われるステップと、

を含む、方法を提供する。

【００１５】

前述のように、熱に曝露される繊維は、実現可能な最小表面を有する実現可能な最大体積が実現されるように原子レベルで再配列される傾向にある。「ほぼ完全な」状態は、繊維の関連から分かるように、完全な球体である。したがって、一般的な製造方法を用いると、加熱ステップのために、繊維はそれらの原子レベルで再配列を開始し、例えば結晶化によって、又は繊維の結晶格子中の欠陥が減少することによって、より好ましいエネルギーレベルに到達する。その結果、繊維は、それらの断面が平坦又は楕円形の断面から円形断面に変形することによってそれらの形状をさらに変化させることができ、すなわち繊維の断面形状の円形化が起こる。熱力学的に最も好ましい球形に移行する間、繊維の断面形状の円形化効果を観察できるだけでなく、繊維の直径の変化も観察できる。球形に到達する前に、繊維は、直径が減少した部分を示し、本明細書ではくびれ(constriction)と呼ぶ。これらのくびれは、繊維が分断するまでさらに進行する。最終的に、繊維は複数の液滴に変化し、すなわちこれらは球形に到達する。

【００１６】

本発明の方法は、上記再配列プロセスの動力学を利用している。再配列のみが起こるのは、繊維がそのために十分な時間を有する場合である。加熱速度及び冷却速度を増加させ、好ましくは固着温度を３０分以下維持することによって、金属繊維が互いに接触する接触点の形成を保障することができる。にもかかわらず、上記再配列プロセスは、大幅に減少し、特に、形状変化効果、すなわち円形化、並びにくびれの形成及び分断(interruption)は回避することができる。したがって、本発明の方法では、加熱速度及び冷却速度は、２０Ｋ／分を有分上回り、好ましくは５０Ｋ／分を超え、好ましくは１００Ｋ／分を超えるように維持される。これに関連して、組み立てられたネットワークを上記冷却速度で、繊維の溶融温度の６０％未満の温度まで冷却することが好ましい場合があることに留意されたい。繊維を上記温度速度まで冷却した後では、冷却速度は、もはや重要ではなく、したがって必要であれば下げることもできる。一般に知られる焼結プロセスは、約１０～２０Ｋ／分の加熱／冷却速度で行われ、それによって、繊維の加熱／冷却にはるかに長時間を要する（最大数時間）。加熱速度が遅すぎる場合、固着温度に到達する前に、金属繊維の緩いネットワーク内で緩和過程が起こって、自由エネルギーの表面成分ΔG_S及び粒界成分ΔG_Bが減少することがある。その結果、第１の方法ステップとも呼ばれる金属繊維を加熱するステップにおいて遅い加熱速度が用いられる場合、３０分を超える間、固着温度が維持される追加の固着ステップが必要となりうる。加熱速度を遅く維持することによって、上記追加の固着ステップにおいて３０分以下の固着時間では、繊維を互いに固着させるのに不十分である場合があり、その理由は、固着によって、加熱ステップにおいてより速い加熱速度が使用される場合と同じ程度（extend）で、表面成分ΔG_S及び粒界成分ΔG_Bからの利点を得ることができないからである。固着温度に到達するためにより長い時間を必要とすること、及び／又は任意選択により固着温度においてより長い時間繊維を維持することで、繊維は熱力学的により望ましい状態に変化し、すなわち繊維の断面は円形断面に向かって変化することができる。既に前述したように、繊維が熱力学的により安定な状態に変化しようとする場合、断面が変化する場合があるだけでなく、繊維の幅が不均一になる場合もあり、及び／又は繊維幅のくびれが生じる場合もある。同封の図面に示され、以下により詳細に議論されるように、これらのくびれによって、繊維がさらに分断する場合があり、それによって繊維の長さが減少する。

【００１７】

本発明の方法を用いることによって、繊維の緩いネットワークから、固着繊維のネットワークを、それらの原子レベルへの最小限の（望ましくない）影響で組み立てることができる。その結果、繊維の断面形状及び長さを維持することができる。前述の説明のように、従来周知の方法では、これは不可能であったが、その理由は、上記貯蔵エネルギーは、それぞれの固着温度に到達する前に、加熱中に既に繊維から放出されているからである。その結果、一般的な焼結プロセスの場合、固着温度に到達するときに、繊維は熱力学的に

より安定な状態にある。次に、より高い固着温度及びより長い固着時間が要求されることで、繊維の断面、直径、及び／又は長さの変化が生じる。

【００１８】

本発明による方法では、使用される温度、すなわち固着温度は、金属繊維の材料によって決定される。溶着プロセス中に非晶質金属繊維が結晶化するのを防止するため、使用される温度をこれらの繊維の結晶化温度よりも低く維持することが好ましい。結晶化温度は、例えば、対象の金属繊維の示差走査熱量測定（ＤＳＣ）測定によって求めることができる。ＤＳＣ測定は、以下の条件を使用して行うことができる：開始温度３０℃、１０Ｋｍｉｎ$^{-1}$の加熱速度で１２００℃まで、続いて１０Ｋｍｉｎ$^{-1}$の冷却速度で室温まで。ＤＳＣ測定は、１００ｍｌ　ｍｉｎ$^{-1}$の一定アルゴン流と、完全に酸素を含まないジルコニウム－酸素トラップシステム（STA 449 F3 Jupiter, Netzsch Bj.2017）とを用いてアルゴン雰囲気下で行うことができる。

【００１９】

本発明の説明の状況において、「溶融温度の％」は、例えば、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）測定によって求められる℃の単位での溶融温度を意味する。したがって、溶融温度が１０００℃である場合、本発明の説明の状況において、溶融温度の２０％は２００℃であり、溶融温度の５０％は５００℃であり、溶融温度の９５％は９５０℃である。

【００２０】

さらに、追加の効果として、本発明による方法を用いると、ネットワークは、可撓性であり、ネットワークの劣化を引き起こすことなく、すなわち変形のために金属繊維ネットワークから１つの金属繊維が分離することなく、繰り返し変形可能なように組み立てることができる。金属繊維は互いに固着しており、そのため金属繊維は互いに接触し、すなわち接触点は、金属繊維に対して移動することができず、例えば金属フェルトなどの絡み合った金属繊維の不織凝集の場合には移動可能である。結果として、本発明による金属繊維のネットワークは、機械的に安定性であり、さらに可撓性である。この状況において機械的安定性とは、金属繊維のネットワークが金属繊維の緩い凝集ではないことを意味し、すなわち、ネットワークに小さな力が作用してすぐに、ネットワークが分解して分離した金属繊維になることがないことを意味する。したがって、このような金属繊維のネットワークは、破壊されることなく柔軟に変形させることができる。金属繊維のネットワークは、変形後にその形状を回復することができる。しかし、金属繊維のネットワークが折りたたまれる場合、これを永続的に再成形することもできる。

【００２１】

本発明による方法を用いると、接触点が、組み立てられたネットワーク全体にわたって分布することがさらに可能であり、それによって金属繊維のネットワークの３次元構造にわたって接触点が存在する。したがって、接触点は、ネットワークの中央又は周囲などの金属繊維のネットワークの特定の領域中にのみ設けられるのではない。接触点は、ネットワーク全体にわたって均一に分布することが可能である。さらに、接触点の密度は、ネットワーク全体にわたって勾配を有することが可能であり、すなわちネットワークは、接触点の密度が高い領域と接触点密度が低い領域とを有することが可能である。接触点の規則的又は不規則な空間分布を有することも可能である。

【００２２】

これに関連して、さらに留意されることは、それぞれの金属繊維は、別の金属繊維と少なくとも２つの接触点を有することができ、より好ましくは少なくとも３つの接触点、さらにより好ましくは少なくとも４つの接触点を有することができる。

【００２３】

本発明の一実施形態によると、上記方法は、０秒～３０分の範囲内、特に０秒～１５分の範囲内、好ましくは０秒～５分の範囲内で選択される固着時間の間、上記固着温度を維持するステップをさらに含むことができ、上記固着温度を維持する上記ステップは、複数の繊維を冷却するステップの前に行われる。したがって、既に前述したように、上記方法は、上記固着温度をあらかじめ決定された時間の間維持する追加のステップを含むことが

できる。しかし、加熱速度を速く維持することによって、固着時間を最小限まで短縮できることを示すこともできた。すなわち、幾つかの場合では、固着温度に到達してすぐに、それによって上記温度を基本的に０秒維持して、冷却プロセスを開始することもさらに可能である。これに関連して、明らかに、実際には、冷却プロセスが固着温度に到達した直後に開始する場合、固着時間は厳密に０秒ではないか、ある程度０．１秒以下となることに留意すべきである。したがって本出願の状況では、０秒の固着時間は、加熱ステップ中に固着温度に到達した直後に冷却ステップが開始する場合と関連する。幾つかの実施形態の場合、固着時間は、１秒以上、２秒以上、３秒以上、１０秒以上、又はさらには３０秒以上であってよい。

【００２４】

別の一実施形態によると、上記方法は、複数の繊維を互いに固着させるステップの前に、清浄化ステップを含むことができ、上記清浄化ステップは、繊維の溶融温度の２０％～６０％の範囲内で選択される清浄化温度に複数の繊維を加熱することによって複数の繊維の清浄化を行うことを含む。下限は、さらには室温、特に室温よりもわずかに高温から選択することができる。金属繊維は、通常はそれらのそれぞれの製造方法のバイプロダクト（ｂｉｐｒｏｄｕｃｔ）である異なる種類の不純物及び／又は添加剤をそれらの表面上に多くの場合含むことが示されている。繊維を上記清浄化温度まで加熱することによって、不純物及び／又は添加剤は分解し、すなわち蒸発又は燃焼し、それによって、残った繊維は清浄な表面を含む。このような清浄な表面は、次に互いの焼成がより容易になり、より良好になる。

【００２５】

これに関連して、理想的な場合では、清浄化温度は、繊維がそれらの貯蔵エネルギーを失い始める温度よりも十分低くなるべきであり、すなわち前述の再配列プロセスが生じる傾向にある温度よりも低くなるべきであることに留意すべきである。このように、繊維は、互いの焼成を既に開始することなく、上記添加剤／不純物から清浄にすることができる。

【００２６】

例えば繊維の表面上に存在する添加剤の特性のため、繊維がそれらの原子レベルで再構成を既に開始する温度で清浄化温度が選択されている望ましくない場合では、できるだけ短い時間の間、すなわち繊維が清浄となるまでの時間のみ上記清浄化温度で繊維を維持することによる特別な配慮を行う必要がある。このような場合、清浄にした繊維を互いに有効に焼結できるようにするため、後の加熱ステップの固着温度をより高い温度に後に適合させることが必要となりうる。繊維を清浄化するための最短時間は、試行錯誤によって容易に決定することができる。

【００２７】

したがって、上記清浄化温度は、繊維の材料、及び添加剤／不純物であってそれらから繊維を清浄にすべき添加剤／不純物の材料に応じて選択することができる。

【００２８】

複数の繊維を清浄化するステップは、複数の繊維を固着温度に加熱するステップと同じ組立場所において、すなわち同じオーブン中で行うことができる。このような配置は、通常、バッチプロセスと呼ばれる。別の実施形態では、それぞれの方法ステップで複数の繊維が通過する、複数の異なるオーブン、又は複数の異なる加熱ゾーンを有する１つのオーブンが存在することができる。他方、このようなプロセスは連続プロセスと呼ばれ、多量の繊維が加工されることが想定される場合に特に有利である。

【００２９】

複数の繊維を清浄化する上記ステップは、組立場所においてガス流を使用することをさらに含むこともできる。このようなガス流は、複数の繊維の周囲からの蒸発／分解した添加剤の除去を促進することができ、これによって、繊維が再び冷却された後、上記添加剤は複数の繊維上に再び集まることができない。

【００３０】

上記ガス流は、例えば、組立場所から燃焼／蒸発した添加剤を吸引するために組立場所に吸引を使用することによって得ることができる。別の可能性の１つは、蒸発／燃焼した添加剤を組立場所から吹き飛ばすように構成されるガス、例えば酸素又は空気などの反応性ガス、又は窒素又はアルゴンなどの不活性ガスのストリームを組立場所に供給することであってよい。ガスの上記ストリームを供給する方法の種類は、上記組立場所に存在する別の条件により選択することができ、例えば組立場所が真空中、空気中、又は保護ガス中に設けられるかどうかにより選択することができる。例えば、繊維が、酸素と反応する傾向にある材料でできている場合、添加剤から周囲を清浄にするために供給されるガスのストリームは、例えば不活性ガス又は保護ガスを供給することによって酸素を含有しないように選択することができる。

【００３１】

さらに、複数の繊維を清浄化するステップは、組立場所の気圧を低下させることを含むことができる。これは、例えば、高い蒸気圧を有する添加剤の場合に有用となりうる。気圧は、８０ｋＰａ未満まで、５０ｋＰａ未満まで、又は１０ｋＰａ未満まで低下させることができる。幾つかの実施形態では、圧力は、１ｋＰａ未満、０．１ｋＰａ未満、又はさらには０．０００１ｋＰａまでさらに低下させることができ、すなわち真空を使用することができる。本明細書において使用される場合、気圧は１０１ｋＰａの圧力に相当する。

【００３２】

上記蒸気圧は、閉鎖系で特定の温度においてその凝縮相（固体又は液体）熱力学的平衡にある蒸気によって生じる圧力として定義される。平衡蒸気圧は、液体の蒸発速度の指標の１つである。これは、液体（又は固体）から粒子が放出される傾向と関連する。標準温度において高い蒸気圧を有する物質は、多くの場合揮発性と呼ばれる。液体表面の上に存在する蒸気によって示される圧力が蒸気圧として知られる。液体の温度が上昇すると、その分子の運動エネルギーも増加する。分子の運動エネルギーが増加すると、蒸気に転移する分子の数が増加し、それによって蒸気圧が上昇する。

【００３３】

この状況の本発明のさらなる一態様では、複数の繊維の清浄化は、除去される化合物、すなわち上記添加剤を決定することも含む。さらに、本発明のこの態様では、複数の繊維を清浄化するステップは、除去される上記化合物の蒸気圧曲線に基づいて圧力の低下及び／又は温度の上昇をさらに含む。圧力の低下及び／又は温度の上昇は、特に、除去される化合物がその蒸気圧曲線により気相となる条件に繊維が最終的にさらされるような方法で行われる。この圧力及び／又は温度の変化は、段階的な方法、すなわち圧力及び／又は温度を徐々に変化させ、続いてこれらのパラメーターをある時間の間、実質的に一定に維持することによって行うことができ、又は圧力及び／又は温度を連続的な方法で変化させることができる。必要な圧力及び／又は温度は、除去される種々の化合物の場合で大きく変動することがある。しかし、利用可能な蒸気圧曲線は、繊維がそれらの融点の６０％を超えるまで過熱されることなく適切な清浄化条件に関する当業者への適切な案内となる。

【００３４】

したがって、一部の材料の場合、組立場所の気圧を低下させることで、上記材料の蒸発を誘導することができ、それによって清浄化効果を高めることができる。これは、清浄化温度までの繊維の加熱と関連させて行うことができる。

【００３５】

一実施形態によると、複数の金属繊維を互いに固着させる前に、上記方法は、複数の金属繊維に、特に１ＭＰａ未満、特に５００ｋＰａ未満であるあらかじめ決定された圧力を加えるステップをさらに含む。本発明による方法を用いると、繊維が互いに接続される接触点の形成を確実にするために、比較的低い圧力を加えることができる。従来周知の方法では、接触点を形成するためにかなり高い圧録を加える必要があった。

【００３６】

組立プロセス中の繊維の酸化を防止するために、上記組立場所に保護ガス、例えばアルゴン、窒素、Ａｒ－Ｗ５（Ａｒ中５体積％のＨ２）、Ａｒ－Ｗ２（Ａｒ中２体積％のＨ２

）、フォーミングガス(forming gas)（Ｎ２中５体積％のＨ２）、又は別の貴ガスを供給することがさらに好ましい。このステップは、複数の繊維を固着温度まで加熱するステップと、繊維を上記固着温度で維持するステップ（行われるとしても）との両方の場合に適切となることがある。一般に、本発明による方法は、真空中で行うこともできる。したがって、組立場所における厳密な条件は、例えば、繊維に使用される材料に応じて選択することができる。例えば、鉄及び／又は一部の鋼などの一部の材料は、窒素とともに使用することができないが、その理由は、それらは窒化が生じる傾向にあるからである。したがって、このような材料の場合、別の保護ガスを使用することができる。

【００３７】

本発明の別の一実施形態によると、繊維を加熱するステップは、適切な加熱装置によって行われる。このような加熱装置の好ましい例は、誘導炉、赤外炉、高温セラミック発熱体、及び／又は例えばコンベア炉などのゾーン炉である。このような加熱装置は、急速加熱、すなわち速い加熱速度、並びに急速冷却、すなわち速い冷却速度を保証することができ、これによって、複数の繊維は、固着温度に到達する前に、再配列及び緩和過程又は同様のあらゆるもののために繊維があまり多くのエネルギーを失うことなく互いに接続できる。加熱装置は、適切には連続炉又はバッチ式炉であってよい。

【００３８】

幾つかの実施形態では、加熱ステップを行うための上記の適切な加熱装置は連続炉であってよい。このような連続炉は、多くの場合、高い生産速度の用途、すなわち多量の繊維の加工が想定される場合の用途（工業用途）における好ましい選択肢となる。

【００３９】

固着温度は、電子顕微鏡法によってその場で求められることが好ましい。これは例えば、その場ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）の加熱ステージ内に繊維を配置することによって行うことができる。高真空中で熱伝達がほぼ存在しないため、繊維は加熱ステージとの良好な熱的接続が必要である。このため、熱安定性グラファイトペーパーを使用することができる。したがって、繊維と加熱ステージとの間の支持体として１枚のシートを使用することができ、中央に孔を開けた別の１枚のシートを、繊維を見るために使用することができる。次にこれらの繊維サンドイッチ構造を加熱ステージに移動させ、押し下げることができる。その後、繊維の溶融温度に近いが溶融温度よりも依然として低い温度まで加熱ステージを加熱することができる。一方、繊維が互いに接続し始めるまで、ＳＥＭにより繊維断面を観察することができる。これに関連して、固着温度を求めることができる。第２の実験では、繊維サンドイッチ構造を前述の加熱速度で上記の求められた固着温度まで加熱することができる。次に、上記固着温度は、任意選択により、希望する程度の接続に到達するまで、したがって希望する接続強度に到達するまで固着時間の間維持することができる。したがって、言い換えると、第２の実験において、本発明による方法ステップは、求められた固着温度が正しいかどうかを確認するために行うことができる。

【００４０】

固着温度及び時間は、繊維の材料、繊維の寸法、すなわち幅及び厚さ、並びに繊維内の貯蔵エネルギーの量によって決定される。例えば、厚さ及び幅が小さいある材料の細い繊維の場合、円形化プロセスは、同じ材料のより細くない繊維よりも速く進む傾向にある。特定の種類の繊維の固着温度及び時間の決定は、前述の電子顕微鏡法によりその場で行うか、試行錯誤試験を用いるかのいずれかを用いることができる。試行錯誤試験は、金属繊維のネットワークを製造するための実際の設備を用いて行うことができ、すなわち実際の製造条件下で行うことができる。

【００４１】

これに関連して、固着温度が、金属繊維の溶融温度の８０～９８％の範囲内、特に９０～９８％の範囲内で選択されることが好ましい場合があることに留意されたい。上記範囲内の固着温度は、ほとんどの材料の場合に適切であることが分かった。これに関連して、正確な固着温度は、固着時間によっても変動しうることに留意されたい。すなわち、固着温度が高いほど、固着時間が短くなることがあり、逆の場合も同様となりうる。

【００４２】
冷却ステップにおける冷却速度は、好ましくは、金属繊維の溶融温度の６０％まで金属繊維を冷却するのに十分な時間維持される。
【００４３】
本発明による方法ステップ、すなわち加熱ステップ及び冷却ステップ、並びに任意選択により繊維を固着温度で維持するステップは、好ましくは３０分未満、好ましくは１５分未満、特に５分未満、特に１分未満の合計時間で行われる。方法を速く実施するほど、例えばエネルギーの放出、繊維のくびれ及び／又は分断の形成、並びに繊維断面形状の変化などのマイナスの副次的作用が少なくなることが示されている。また、この状況では、冷却ステップは、必ずしも室温まで冷却する必要はないことに留意すべきである。上記ステップは、金属繊維の溶融温度の６０％の温度まで冷却した後に終了することができる。
【００４４】
これに関連して、あらかじめ決定された時間を上記ステップの間で等しく分配することが可能となりうることに留意されたい。別の実施形態では、固着温度を維持するステップが行われる場合、このステップは繊維の加熱及び冷却のステップよりもはるかに長い時間をかけることも可能となりうる。理想的な実験では、例えば、繊維の加熱及び冷却を行うステップは、１分かけることができるが、一方、固着を維持するステップは３０秒以下かけることができる。しかし、別の実験では、加熱ステップは１～５分の範囲内で行うことができ、固着温度を維持するステップは０．５～１分の範囲内で行うことができ、冷却ステップは、組み立てられたネットワークが使用される繊維の溶融温度の約６０％の温度まで冷却されるまで１０分以内で行うことができる。組み立てられたネットワークの室温までのさらなる冷却は、例えばさらに１～２時間かけることができる。
【００４５】
金属繊維は、１．０ｍｍ以上の長さ、及び／又は１００μｍ以下の幅、及び／又は５０μｍ以下の厚さを有することが望ましい場合がある。このような寸法を有する金属繊維を用いると、金属繊維を３０分を超える時間、それらの融点に近い温度まで加熱する必要なしに、互いに固着する金属繊維を有するネットワークを製造することができる。従来の焼結技術では、金属の溶融温度に近い温度又はさらにはそれよりわずかに高い温度を比較的長時間維持する必要がある。この結果として、金属繊維の材料をある程度溶融又は少なくとも軟化させることができ、それによって、特に焼結中に比較的高い圧力が加えられる場合、金属繊維はネットワークではなく金属箔を形成する。金属繊維のネットワークは金属箔ではないので、すなわち金属繊維のネットワークの製造に使用される金属材料の構造は、金属繊維のネットワーク内に依然として認識することができる。したがって、金属繊維のネットワークの断面図では、金属繊維の一部ではなく、ネットワーク繊維の金属繊維の間にある空隙が存在する。
【００４６】
本発明によると、互いに固着させる前の金属繊維は、ＤＳＣ測定において加熱される場合に発熱事象を示すことが好ましく、ここでこの発熱事象は、０．１ｋＪ／ｇ以上の量、より好ましくは０．５ｋＪ／ｇ以上の量、さらにより好ましくは１．０ｋＪ／ｇ以上の量、最も好ましくは１．５ｋＪ／ｇ以上の量のエネルギーを放出する。この絶対量は、使用される金属又は金属合金に非常に大きく依存する。発熱事象の程度は、熱平衡の前後の金属繊維のＤＳＣ測定を比較することによって求めることができる。言い換えると、このような発熱事象を示す金属繊維は、周囲温度においてそれらの熱力学的平衡にはない。ＤＳＣ測定における加熱中、金属繊維は、例えば結晶化、再結晶、又は金属原子の格子中の欠陥を減少させる別の緩和過程によって、準安定状態から熱力学的により安定な状態に移行することができる。例えばＤＳＣ測定中に加熱された場合に金属繊維に観察される発熱事象は、金属繊維がそれらの熱力学的平衡にないことを示しており、例えば金属繊維は、結晶化又は再結晶が起こるために金属繊維の加熱中に放出される欠陥エネルギー及び／又は結晶化エネルギーを有する非晶質又はナノ結晶状態であってよい。このような事象は、例えばＤＳＣ測定を用いて認識することができる。このような発熱事象を示す金属繊維のネ

ットワークは、金属繊維が互いに固着した後で改善された強度を示すことが分かった。

【００４７】

別の一実施形態によると、金属繊維は、非円形断面、特に長方形、正方形、部分円、又は長軸と短軸とを有する楕円形の断面を有する。このような断面によって、通常は、それらの熱平衡にない、すなわち準安定状態にある繊維が得られ、このことは一部の用途では有益となりうる。

【００４８】

これに関連して、明らかに、短軸の値は長軸の値よりも小さくなる必要があることに留意されたい。短軸が長軸よりも大きな値を有する、すなわち長軸よりも長い場合、「短」及び「長」の定義を単に交換する必要がある。

【００４９】

短軸の長軸に対する比は、１～０．０５の範囲内、好ましくは０．７～０．１の範囲内、特に０．５～０．１の範囲内であることが好ましい場合がある。一般に知られているように、楕円の短軸と長軸との長さの間の比が大きいほど、その楕円は、比が１である円に類似するようになる。この比の値が小さくなるほど、楕円は扁平になる。したがって、短軸の長軸に対する比は、特に１未満である。

【００５０】

或いは、金属繊維は、円形の断面を含むことができる。このような断面の場合、「長」軸の「短」軸に対する比は、明らかに厳密に１になる。円形断面は、アスペクト比が１未満であるエネルギー的により好ましい状態の断面を含む。したがって、円形断面を有する繊維は、別の形状の断面を有する繊維よりもそれらの平衡状態にエネルギー的に近い。

【００５１】

本発明の別の一実施形態によると、金属繊維は、金属繊維の溶融材料を$10^2 K \cdot min^{-1}$以上の冷却速度にさらすことによって、特に垂直又は水平溶融紡糸によって得ることができる。溶融紡糸によって製造されたこのような金属繊維は、溶融紡糸プロセス中に行われた急速冷却のために、高エネルギー状態（すなわち準安定状態）で空間的に閉じ込められた領域を含む場合がある。これに関連する急速冷却は、$10^2 K \cdot min^{-1}$以上、好ましくは$10^4 K \cdot min^{-1}$以上の冷却速度、より好ましくは$10^5 K \cdot min^{-1}$以上の冷却速度を意味する。

【００５２】

また、溶融紡糸によって得られた繊維は、長方形又は半楕円形の断面を含むことが多く、このことは、それらの平衡状態からそれらが離れているので、ある応用分野には好ましい。このような繊維を製造可能な溶融紡糸機の例は、例えば、参照により本明細書に援用される、まだ公開されていない国際出願ＰＣＴ／ＥＰ２０２０／０６３０２６号、並びに公開された出願の国際公開第２０１６／０２０４９３　Ａ１号及び国際公開第２０１７／０４２１５５　Ａ１号によって周知である。

【００５３】

別の一例によると、複数の金属繊維の金属繊維の少なくとも一部は非晶質であり、又は複数の金属繊維の金属繊維の少なくとも一部はナノ結晶である。ナノ結晶金属繊維は結晶ドメインを含む。ナノ結晶金属繊維の溶融温度の約２０～６０％の温度まで加熱すると、これらのドメインの再結晶が起こり、その結果、加熱前のナノ結晶金属繊維中の初期結晶ドメインの平均サイズよりも、結晶ドメインの平均サイズが増加する。非平衡の繊維（例えばナノ結晶又は非晶質の繊維）と、平衡の（例えばアニールされた）繊維とを混合することも可能である。

【００５４】

幾つかの用途では、金属繊維が互いに電気的に接触することが好ましい。このことは、例えば、組み立てられたネットワークが電池、燃料電池などの電気化学用途に使用される場合に好ましくなりうる。

【００５５】

一実施形態によると、金属繊維は、導電率を最大まで高めることができるように互いに

直接電気的に接触する。この点に関して、特に好ましくは、すべての金属繊維が別の金属繊維に焼結し、最も好ましくは別の金属繊維に直接焼結し、追加のバインダー、例えばポリマーバインダーは不用である。したがって、このようなポリマーバインダーは不十分な導電率及び高温性能を有することが多いので、ポリマーバインダーを用いずに金属繊維が互いに固着することがさらに好ましい。

【００５６】

金属繊維は、銅、銀、金、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、鉄、クロム、バナジウム、チタン、アルミニウム、ケイ素、リチウム、マンガン、ホウ素、上記の組み合わせ、及び上記を１つ以上含む合金、例えばＣｕＳｎ８、ＣｕＳｉ４、ＡｌＳｉ１、Ｎｉ、ステンレス鋼、Ｃｕ、Ａｌ、又はvitrovac合金の少なくとも１つを含むことが好ましくなりうる。Vitrovac合金は、Ｆｅ基及びＣｏ基非晶質合金である。金属繊維が、銅、又はアルミニウム、又はステンレス鋼合金でできていることが特に好ましくなりうる。異なる種類の金属繊維を互いに組み合わせることができ、それによって、フィルターは、例えば銅、１つ以上ステンレス鋼合金、及び／又はアルミニウムでできた金属繊維を含むことができる。金属繊維が、銅、アルミニウム、コバルト、ステンレス鋼合金であって銅、アルミニウム、ケイ素、及び／又はコバルトを含有するステンレス鋼合金である金属繊維でできたネットワークが特に好ましい。

【００５７】

本発明の別の一態様によると、金属繊維のネットワークであって、上記ネットワークが、接触点において互いに固着した複数の金属繊維を含み、金属繊維が、非円形断面、例えば長方形、正方形、部分円、又は長軸及び短軸を有する楕円形の断面を有するか、又は金属繊維が円形断面を有するかのいずれかである金属繊維のネットワークが提供される。上記繊維は、繊維の長さに沿って全体的に一定である幅をさらに有し、その長さに沿った繊維の幅のばらつきは、好ましくは４０％未満、より好ましくは３０％未満、又はさらにより好ましくは２０％未満である。

【００５８】

好ましくは、繊維の長さに沿った繊維の幅は、２０％未満、より好ましくは１０％未満、さらにより好ましくは５％未満、又は最も好ましくは１％未満だけ変化する。本明細書において、繊維の幅の変化は、繊維を互いに焼結する前及び焼結した後の繊維の幅の比較を意味する。

【００５９】

従来周知のネットワークでは、繊維は、通常、不規則な形状を有し、そのため、１つの繊維の幅は、その長さに沿ってあまり変化しないことを保障できない。例えば、繊維の幅が大きく変動する場合、上記繊維は、幅がより狭い部分で分裂することがあり、すなわち繊維がくびれを有し、次にそこで分断が生じる。他方、（ほぼ）一定の幅を有する繊維は、個々の繊維が、それらの長さに沿った任意の位置で互いに接続することができ、このプロセス中に分断が生じる危険性はないという利点を有する。

【００６０】

これに関連して、金属繊維は、幅が実質的に一定であることが好ましく、すなわち、その長さに沿った繊維の幅のばらつきは、好ましくは４０％未満、より好ましくは３０％未満又はさらにより好ましくは２０％未満であることに留意されたい。前述のように、金属繊維が遅い加熱速度で加熱される場合、それらの平衡状態により近いエネルギーレベルに到達するために、原子レベルでの再配列プロセスが生じる。完全な球が最も好ましい状態であるので、これによって、場合により、さらに繊維の形状が変化する。このような形状変化が開始する場合、上記繊維の分断を発生させることがあるくびれが形成されることによって繊維が分解し始めることがありうる。最終的には、加熱が長すぎると、繊維は金属の液滴に変化する。本発明による方法では、速い加熱速度及び冷却速度が使用され、行われる場合には短い固着時間も使用される。結果として得られる固着した金属繊維のネットワークにおいて、繊維はこのような分断を実質的に含まず、それによって繊維の長さが維持される。さらに、速い加熱速度及び冷却速度のため、繊維断面の形状変化を回避するこ

とができ、すなわち繊維形状にわたる動的制御が存在する。その結果、本発明の方法では、繊維形状に関して高度な制御が行われる。

【００６１】

複数の繊維の繊維が互いに焼結され、より好ましい互いに直接焼結されることが好ましい場合がある。これによって、繊維を互いに維持するためのさらなる枠などが不用となる。さらに、金属繊維を互いに直接焼結させることによって、接続箇所が導電性となる。これによって、金属繊維のネットワークの内部抵抗が比較的小さくなる。

【００６２】

短軸の長軸に対する比が、１～０．０５の範囲内、好ましくは０．７～０．１の範囲内、特に０．５～０．１の範囲内にあることが好ましくなりうる。既に前述したように、より扁平な断面を有する繊維は、それらの平衡状態からさらに離れてエネルギー的に賢明であり、これらは、例えば円形断面を有する繊維よりも多くのエネルギーを貯蔵する。

【００６３】

実際、前述のように短軸及び長軸の長さの間の比がより大きい又はより小さい繊維を使用することによって、ネットワークの用途によりネットワークの特性を選択することが可能となりうる。したがって、より小さい比の繊維を使用することによって、ネットワークの機械的安定性の低下及び重量の減少が起こり、一方、より大きな比の繊維を使用することによって、ネットワークの機械的安定性の向上及び重量の増加が起こる。これは、特性がより重要になる用途により選択することができる。本発明によって得られる動的制御のために、繊維の形状は実質的に維持され、すなわち繊維のアスペクト比は実質的に維持される。その結果、ネットワークの特性は、所望の最終形状を有する繊維から出発することによって容易に調節可能となる。

【００６４】

一実施形態によると、ネットワークは、規則的又は不規則なネットワークである。このような不規則なネットワークは、例えば、あらゆる方向で良好な導電率を有し、異方性の流体特性を有する。さらに、不規則な金属繊維のネットワークは、規則的な繊維のネットワークよりも製造が容易である。にもかかわらず、幾つかの用途では、個別の繊維の方向性を得るために、ネットワーク中の繊維が異なる方向にならされることが好ましい場合がある。したがって、ネットワーク中で、繊維の一部又はすべては、ある配向を有し、すなわち繊維の長さは、不規則な配向ではないが、１つ以上の空間方向で主要な配向を有することが好ましい場合がある。金属繊維が主要な配向を有することによって、フィルターは等方性の流体特性を有することができる。

【００６５】

本発明の別の一実施形態によると、ネットワークは、複数の金属繊維の金属繊維の間に開放細孔を有する。ネットワークの多孔度は、好ましくは最大９５体積％である。ネットワークの多孔度が８０体積％を超えることも好ましい。多孔度が８０体積％～９５体積％の範囲内である場合がさらにより好ましい。活性電極材料又は活性触媒材料などの活性材料を開放細孔中に混入することができる。本発明によるネットワーク中、複数の金属繊維の金属繊維の少なくとも一部は、少なくとも部分的にコーティングされることがさらに好ましい。このコーティングは、例えば、電池中のＬｉイオンと相互作用する電極活物質、又はＣＯをＣＯ２に変換する触媒活性材料、又は加水分解において活性である触媒活性材料などの活性材料であってよい。金属繊維が互いに固着することを改善するコーティングを金属繊維上に塗布することもでき、それによってネットワークの機械的強度が増加する。多孔度は、マイクロコンピュータートモグラフィーを用いてネットワーク構造を再現し、次に後述のバブルポイント法を用いて多孔度を評価することによって求めることができる。

【００６６】

例として、このような電池の活性電極材料は、アノードの場合：黒鉛、ケイ素、炭化ケイ素（ＳｉＣ）、及び酸化スズ（ＳｎＯ）、二酸化スズ（ＳｎＯ２）、及びリチウムチタノキシド（litium-Titanoxide）（ＬＴＯ）であり；カソードの場合：リチウムニッケ

ルマンガンコバルト酸化物（ＮＭＣ）、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物（ＮＣＡ）、リチウムコバルト酸化物（ＬｉＣｏＯ２）及びリチウム鉄リン酸塩（ＬＦＰ）である。

【００６７】

ネットワークは、０．１～１００μｍの範囲内、好ましくは０．５～５０μｍの範囲内、特に１～１０μｍの範囲内で選択される平均孔径を有することができる。平均孔径は、マイクロコンピュータートモグラフを用いて繊維構造を再現し、次にバブルポイント法を用いて平均細孔直径を評価することで求めることができる。バブルポイント法によって、２つの繊維の間にフィット可能な最大ボール直径が求められ、これが孔径と見なされる。さらに詳細には、２つの繊維の間の中心にある点が配置され、上記点を中心として有するバブルの半径が、両方の繊維の表面に接触するまで増加させる。バブルの直径は、孔径に相当する。任意の特定のパラメーターにおいて、バブル直径が一方の繊維にのみ接触する場合、中心点は、バブルが接触しなかった繊維の方向に移動させる。

【００６８】

本発明による金属繊維のネットワークで、金属繊維が、金属繊維のネットワーク全体に不規則に分布する接触点において互いに固着する、特に直接固着する場合が特に好ましい。発明の別の一態様によると、接触点は、不規則に分布していないが、例えば金属繊維のネットワークの周囲領域に設けられること、又は接触点も規則的となるように金属繊維が規則的であることが好ましい。金属繊維が互いに固着する接触点が、特定の領域内に局在化し、金属繊維のネットワーク全体にわたって均一に設けられるのではないことがさらに好ましい。金属繊維が互いに固着する接触点が分離した領域にのみ存在する場合、これらの領域の間にある繊維は、高い可撓性を有し、同時に、機械的安定性及び良好な導電率を保証することができる。

【００６９】

本発明のネットワークの厚さは特に限定されない。しかし、ネットワークが０．０１ｍｍ以上の厚さを有する場合が好ましくなりうる。より好ましくは、ネットワークの厚さは０．０３ｍｍ以上であり、さらにより好ましくは０．０５ｍｍ以上、さらにより好ましくは０．０７ｍｍ以上、最も好ましくは０．１ｍｍ以上である。ネットワークの厚さが０．０１ｍｍ未満である場合、ネットワークの機械的安定性が不十分となる危険性がある。ネットワークの厚さの上限は、特に限定されない。しかし、用途によっては、上限は３．０ｍｍ以下、又は２．５ｍｍ以下であってよい。電池用途の場合、ネットワークの好ましい厚さは０．１ｍｍ～０．５ｍｍの範囲内である。この範囲内の厚さを有するネットワークは、電池を製造するための活物質がコーティングされたネットワークの積層及び巻取りに関して有利となる。別の好ましい厚さ範囲は、０．５ｍｍを超え５ｍｍまでの範囲内、より好ましくは１～３ｍｍの範囲内である。

【００７０】

本発明の別の一態様によると、金属繊維のネットワークが提供され、上記ネットワークは、例えば、本発明による方法によって得ることができる本発明によるネットワークであってよい。

【００７１】

これより、本発明が、さらに詳細に、例として添付の図面及び写真のみが参照され、本発明のネットワーク及び方法の種々の例によって説明される。

【図面の簡単な説明】

【００７２】

【図１】焼結中に生じうる典型的なプロセスを示す代表図である。

【図２】ＣｕＳｉ４の焼結及び緩和を示すビデオのフレームである。

【図３】ＡｌＳｉ１の焼結及び緩和を示すビデオのフレームである。

【図４】従来の焼結繊維ネットワークの顕微鏡写真である。

【図５】扁平な形状を有する焼結ＣｕＳｉ４繊維の顕微鏡写真である。

【図６】扁平な形状を有する焼結ＡｌＳｉ１繊維の顕微鏡写真である。

【図７】扁平な形状を有する清浄化され焼結されたＡｌＳｉ１繊維の顕微鏡写真である。
【発明を実施するための形態】
【００７３】
図１は、焼結プロセス中に緩和を引き起こす典型的な拡散プロセスを示している。種々の矢印は、表面拡散１、（表面からの）格子拡散２、蒸発及び凝縮３、粒界拡散４、（境界領域からの）格子拡散５、及び体積拡散６を示している。プロセス１～３では収縮は起こらず、繊維が互いに接続されるのみであるが、プロセス４～６では、境界領域から材料が除去され、焼結したネック上にそれが堆積する。このため、既に前述したように、繊維の表面が減少し、関連してそれらの自由エネルギーΔＧが減少する。
【００７４】
本発明の方法によって、金属繊維の境界領域のみが熱的に活性化し、これによって、繊維１０は互いに焼結するが、繊維の形状及び寸法を維持するために、繊維１０の一部が円形化し、このことは、多くの用途、例えば電気化学用途又は濾過用途の場合に有益な性質が得られる拡大された表面と関連しうる。
【００７５】
本発明による方法では、繊維１０の緩いネットワークが組立場所１２において形成される。次に、個々の繊維１０の間に接触点１４を形成することによって、上記繊維１０は互いに固着する。上記接触点１４を形成するために、本発明による方法によって３つのステップが提供される。
Ａ．複数の繊維１０は、５０Ｋ／分を超え、特に１００Ｋ／分を超え、特に２００Ｋ／分を超え、好ましくは１０００Ｋ／分を超える加熱速度で、それらの融点温度の５０～９８％の範囲内で選択される固着温度まで加熱される。
Ｂ．次に、任意選択により、上記固着温度は、０秒～３０分の範囲内、特に０秒～１５分の範囲内、好ましくは０秒～５分の範囲内で選択される固着時間の間維持することができる。
Ｃ．最後に、上記複数の繊維１０は、５０Ｋ／分を超え、好ましくは１００Ｋ／分を超える冷却速度で、特にそれらの融点の６０％未満の温度まで冷却される。
【００７６】
さらに、上記３つのステップＡ、Ｂ、及びＣを行う前に、１つの繊維１０が互いに接触するように繊維１０に圧力を加えることができる。上記圧力は、比較的低く、すなわち０．０５～１ＧＰａの範囲内であってよく、接続していない金属繊維の間の接触を形成する機能を果たす。ステップＡ、Ｂ、及びＣを行うときに圧力を維持する必要はなく、すなわち、ステップＡ、Ｂ、及びＣを行う間ではなく行う前にのみ上記圧力を加えることによって繊維を短時間圧縮すれば十分である。ステップＡ、Ｂ、及びＣの間に外部圧力を加えないことが好ましい。外部圧力の力を回避することによって、特に溶融温度に近い固着温度で操作される場合に、金属繊維が金属箔に変形する危険性を回避することができる。
【００７７】
さらに、上記ステップＡ、Ｂ、及びＣを行う前に、繊維１０の表面上に存在する場合がある添加剤及び／又は不純物の分解、すなわち蒸発又は燃焼が起こり、それによって繊維１０の清浄な表面が得られるように、複数の繊維１０を清浄化温度まで加熱することを含む、さらなる清浄化ステップを行うことができる。この繊維１０を清浄化するステップは、図７に関連して以下にさらに説明される。
【００７８】
以下のように、従来周知の方法と比較すると、ステップＡ、Ｂ、及びＣはより迅速に行われる。３つすべてのステップを行うために最長時間は、４５分未満、さらには約１５分の範囲内と規定することができる。５分未満、さらには１分未満の時間が、本発明による方法を用いて可能であることは既に示すことができている。これは、従来は数時間を要する焼結に用いられる一般的な時間を十分に下回っている。
【００７９】
このような短時間を実現可能にするために、ステップＡ、さらに任意選択によりステッ

プＢ、及びＣは、誘導炉、赤外炉、高温セラミック発熱体、及び／又は例えばコンベア炉などのゾーン炉（図面には示していない）などの速い加熱速度及び冷却速度が得られるように構成された炉又は別の加熱装置を用いて行われる。

【００８０】

特に関心が持たれることは、互いに接続されることが想定される繊維１０は、上記繊維１０の溶融温度の５０～９８％の範囲内、特に８０～９８％の範囲内、特に９０～９８％の範囲内にある厳密な固着温度まで加熱されることである。この厳密な固着温度は繊維１０に使用される材料によって決定される（以下の表１及び２も参照されたい）。正しい固着温度を選択することで、繊維１０を互いに接続することができ、形状の変化、すなわち前述の緩和過程による円形化は開始せず、又は溶融は開始しない。

【００８１】

上記固着温度及び時間の決定を可能にするために、実際の金属繊維の試料に対して試行錯誤実験及び／又は電子顕微鏡実験を行うことができる。電子顕微鏡実験の場合、繊維はその場ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）の加熱ステージ内に配置される。このため、高真空中ではほとんど熱伝達が起こらないので、繊維は加熱ステージとの良好な熱的接続が必要となる。したがって、熱安定性グラファイトペーパーを使用することができ、例えば、繊維と加熱ステージとの間の支持体として１枚のシートを使用することができ、中央に孔を開けた別の１枚のシートを、繊維を見るために使用することができる。このような繊維サンドイッチ構造を次に加熱ステージ内に移動させ、押し下げる。その後、溶融温度に近い温度まで加熱ステージが加熱される。次に、繊維が互いに接続し始めるまで、ＳＥＭによって繊維断面が観察される。このようにして、固着温度が求められる。第２の実験では、望ましい程度の接続が得られるまで、したがって望ましい接続強度が得られるまで、少なくとも前述のステップＡ及びＣが行われる。このような試行錯誤実験のために、ある量の繊維が高速加熱炉内に入れられる。繊維間の接触点を実現するために、ネットワークは、互いにプレスすることができ、又はスペースホルダーとカバープレートとを有するプレート上に配置することができる。炉内の空気／酸素を除去し、試験雰囲気の設定を行った後、炉は可能な、すなわち決定された固着温度まで加熱され、ある時間の間維持され、この時間が固着時間となりうる。繊維の結果により、例えば繊維が互いに接続されるかどうか、及び／又は繊維の形状が変化するかどうかによるが、パラメーターを調整する必要がある。これに関連して、１）繊維が焼結しない、２）繊維は焼結するが円形化する、又は３）繊維は焼結しないが円形化する、の３つの可能性のある結果を予想できることに留意されたい。第１の結果の場合、固着温度を上昇させ、及び／又は固着時間を増加させるべきである。第２の結果の場合、固着温度を低下させ、及び／又は固着時間を減少させるべきであり、第３の結果の場合、加熱速度を増加させるべきであり、固着温度を低下させ、及び／又は固着時間を減少させるべきである。

【００８２】

幾つかの材料の場合、金属繊維１０の酸化を防止するために、保護ガス、例えばアルゴン、窒素　Ａｒ－Ｗ５（Ａｒ中５体積％のＨ２）、Ａｒ－Ｗ２（Ａｒ中２体積％のＨ２）、フォーミングガス（Ｎ２中５体積％のＨ２）、又は別の貴ガスが、組立場所１２に供給されることも有益である。このような保護ガスの供給が必要かどうかは、繊維１０の材料により選択することができる。

【００８３】

組み立てられたネットワークの接触点１４は、組み立てられたネットワークの用途に応じてネットワーク全体に規則的に分布する場合も不規則に分布する場合もあり、これによって繊維を互いに固着させることができる。また、より多い又は少ない接触点１４が形成されるように、少なくともステップＡ及びＣを行う前に、より高い又はより低い圧力を繊維１０に加えることによって、ネットワークの用途により接触点１４の量を選択することができる。また、接触点１４の数を調節するために、繊維密度、すなわち体積当たりの繊維量、及び／又は繊維の細さを利用することができる。

【００８４】

上記接触点１４によって、組み立てられたネットワーク全体にわたって導電性にすることもできる。したがって、接触点１４の数が多いことは、ネットワークの高い導電率が必要な用途に有益となりうる。他方、フィルターの場合、すべての繊維１０が互いに依然として維持されるのであれば、ネットワーク全体にわたって形成される接触点１４の数はそのように重要とならない場合がある。

【００８５】

本発明によるネットワークの組立に使用される繊維１０は、１．０ｍｍ以上の長さ、及び／又は１００μｍ以下の幅、及び／又は５０μｍ以下の厚さを有する（図２～６を参照されたい）。このような繊維１０は、例えば、文献の国際出願ＰＣＴ／ＥＰ２０２０／０６３０２６号（まだ公開されていない）、国際公開第２０１６／０２０４９３　Ａ１号、及び国際公開第２０１７／０４２１５５Ａ１　号に記載されるいわゆる垂直又は水平溶融紡糸プロセスによって製造することができる。これらの繊維１０は、多くの場合、断面を含み、全体的に楕円形、長方形、又は平坦な形状である。さらに、溶融紡糸によって製造される繊維１０は、多くの場合、多量のエネルギーを貯蔵する。

【００８６】

本発明による方法をより十分に理解するために、図２～７と関連して以下に説明される幾つかの実験を行った。

【００８７】

銅合金（ＣｕＳｉ４（４重量％のＳｉ及び９６重量％のＣｕ）及びＡｌＳｉ１（１重量％のＳｉ及び９９重量％のＡｌ））の繊維を、繊維の平坦でリボン状の構造を維持しながら互いに焼結させた。プロセスの系統的な試験を行うため、繊維を電子顕微鏡中で１０Ｋ／分の加熱速度で加熱し、ビデオを記録した。図２は、焼結開始（繊維１０間の鋭い移行部１４が不鮮明であることを見るため、左図）、及び繊維１０が円形化し始めてくびれ１５及び分断１６が形成され、繊維１０が分解する時点（右図）などの特別な時点におけるＣｕＳｉ４のビデオからの１つのフレームを示している。対応する温度は互いに非常に近いものであり、これが、最良の結果を得るために最大限の温度の精度及び制御が必要となる理由である。

【００８８】

図３は、図２のビデオと同じ条件下でＡｌＳｉ１繊維を用いて撮影したビデオのフレームを示している。図３は、図２で説明した同じ特徴的な時点を示しており、すなわち焼結の開始、及び円形化プロセスの開始を示している。繊維が約６０２℃で、一方では６２４℃で互いに焼結することを観察できた。さらに６０２℃と６２４℃との間で、繊維は、平坦なリボン状の繊維から円形断面を有する繊維に向かって変形した。これは、繊維が６２４℃において６０２℃におけるよりも細くなることによって認識することができる。フレームが図２及び３中に示されるビデオは、高真空条件において遅い加熱条件下（１０Ｋ／分）で記録したことに留意されたい。これらの条件は、本発明のものとは異なる。このことが、図２及び３中に示される値が、以下の表に示される値と異なる理由である。にもかかわらず、図２及び３は、より遅い加熱速度を使用する従来方法における繊維の焼結の難しさを示している。

【００８９】

抵抗加熱炉などの炉を用いた従来の熱焼結では、繊維１０は１０～２０Ｋ／分の速度で加熱され、すなわち比較的ゆっくりと加熱される。この時間の間、繊維１０は、いわゆる緩和過程が起こり、例えば溶融紡糸プロセスによる製造によってこれらの繊維中に貯蔵されたエネルギーは、ゆっくりと放出され、金属繊維間の接続点を形成するためにはもはや利用できない。貯蔵されたエネルギーが遅い加熱中に放出されることは、繊維１０の機械的性質に影響を与えるだけでなく、実際の焼結中に要求されるエネルギーも増加させるが、その理由は、繊維１０は、もはや製造後のような熱力学的不均衡にはないからである。このため、溶融紡糸から得られる未処理の繊維１０、及び比較のため３００℃で１時間焼もどしを行った繊維１０を、高速加熱炉（ここでは赤外炉）中で１分以内に焼結温度にした。この温度を１分間維持し、次にできる限り急速に冷却した（３０秒未満で焼結温度か

ら６００℃未満まで）。赤外線ヒーターに加えて、別の可能性のある加熱装置は、例えばセラミックヒーター又は誘導加熱器である。接触点１４で繊維１０を互いに焼結させるためには、わずか１分以下の非常に短いプロセス時間で十分であるが、そのエネルギー及び時間は、繊維１０を熱力学的に好ましい円形に変化させるためには不十分である。目標温度に到達するために長時間を要する（焼結温度から６００℃未満まで数時間）従来の加熱速度及び冷却速度を用いる場合にはこれは不可能である。従来の加熱速度及び冷却速度を用いて、繊維１０を互いに焼結させることは依然として可能である。しかし、焼結した繊維は、理想的な円形に適合しており、例えばねじれた箇所において生じうるくびれ１５又はさらには分断１６によって損傷した。繊維が円形になるときの非常に長い拡散経路のため、高温及び／又は長時間のいずれかが、熱力学的に好ましい円形に変形させるために必要である。これは、例えば溶融紡糸による製造で得られる貯蔵エネルギーを有する繊維を用いることによって回避できる。貯蔵エネルギーは、例えばＤＳＣ測定によって測定することができ、ここでこれは発熱事象の形態で観察することができる。

【００９０】

それぞれＡｌＳｉ１及びＣｕＳｉ４でできた繊維１０を、それらの理想的な丸形に到達するまである温度で加熱する必要がある時間の長さについてさらに試験を行った。ＡｌＳｉ１の繊維は、３０ｍｍの平均長さ、７５μｍの平均幅、及び１５μｍの平均厚さを有するリボン状構造を有した。ＣｕＳｉ４の繊維は、２０ｍｍの平均長さ、３５μｍの平均幅、及び７μｍの平均厚さを有するリボン状構造を有した。これらの試験の場合、繊維は、以下の表に示すように決定された固着温度まで１分以内に加熱した。上記固着温度をある時間維持した後、ＣｕＳｉ４の場合３０秒以内に約５００℃まで、約２０分で室温まで、ＡｌＳｉ１の場合３０秒以内に約３３０℃まで、１５分で室温まで急速に自然冷却した。冷却後、繊維が円形化した断面を有するかどうかについて調べた。それぞれの固着温度で固着時間を増加させて実験を繰り返した。これらの試験の結果を以下の表に示す。

【００９１】

【表１】

繊維材料	固着温度(℃)	繊維が円形断面を有するまでの時間(分)
AlSi1	630	30
AlSi1	660	5
CuSi4	850	30
CuSi4	900	15
CuSi4	950	5

【００９２】

より高い固着温度が選択されると、外径を変化させることなく繊維１０を互いに焼結させるために維持される時間が短くなることは明らかである。さらに、明らかに上記温度は、繊維１０ができている材料に依存していることが分かる。さらに、繊維のサイズ、特に厚さ及び幅は、繊維の断面形状が扁平から円形に変化する速度に対してある影響を有する。上記実験によって、それぞれの繊維材料に関する単純な試行錯誤によって当業者がいかに容易に適切な条件を決定できるかが示された。

【００９３】

材料及び／又は寸法に関して異なる金属繊維は、互いに固着させるために異なる条件が必要となりうるが、繊維１０が互いに焼結する間の時間が最小限になる場合、上記繊維１

０は、繊維１０の長さ、形状、及び／又は直径が変化することなくネットワークに接続できることが、上記実験的研究によって調べられる。

【００９４】

図４は、以前は扁平な繊維１０の従来の焼結ネットワークを示している。繊維１０のくびれ１５及び分断１６の形成をはっきりと見ることができる。さらに、繊維の断面は、扁平から円形に変化した。焼結ネック、すなわちくびれの形成は図１と関連して説明される現行の理論に対応している。

【００９５】

表１は、熱的に未処理（溶融紡糸から得られる）の場合、及び焼もどしを行った（アルゴン雰囲気下３００℃で１時間）場合の、２０ｍｍの平均長さ、３５μｍの平均幅、及び７μｍの平均厚さを有するリボン状構造を有するＣｕＳｉ４繊維１０の焼結温度（それぞれの場合で１分の保持時間）を示している。同様に表２は、３０ｍｍの平均長さ、７５μｍの平均幅、及び１５μｍの平均厚さを有するＡｌＳｉ１繊維１０の場合の同じものを示している。１０Ｋ／分の加熱速度で保護ガス雰囲気（アルゴン）下で管状炉を用いて、未処理の繊維と焼もどしを行った繊維との間の比較を行った。焼もどしを行ったＣｕＳｉ４繊維１０の場合、繊維１０を互いに焼結させるために、少なくとも９５０℃温度及び少なくとも１時間の保持時間が必要であることが分かった。焼結後、あらかじめ焼もどしを行った繊維１０は、ほぼ完全に円形になり、幾つかの場合には、くびれ１５及び分断１６によって長さが大きく制限される。対照的に、熱的に未処理のＣｕＳｉ４繊維の焼結は、焼もどしを行った繊維（９５０℃よりも高温で焼結を開始する）よりもはるかに低い温度（８９０～９１０℃の間）で開始し、ＣｕＳｉ４繊維の場合０．５～５分の範囲内、ＡｌＳｉ１繊維の場合０．５～５分の範囲内で完了し、これは固着温度によって左右され、固着温度が低いほど長い固着時間が必要になる。

【００９６】

【表２】

表1: CuSi4焼結パラメーター

固着温度℃	熱的に未処理の繊維	焼もどしを行った繊維
890	焼結せず	焼結せず
910	焼結した	焼結せず
930	焼結した	焼結せず
950	焼結した	焼結せず; 円形化開始
970	焼結した; 円形化開始	焼結した; 円形化した

【００９７】

【表３】

表2: AlSi1焼結パラメーター。

温度℃	熱的に未処理の繊維	焼もどしを行った繊維
620	焼結せず	焼結せず
630	焼結した	焼結せず
640	焼結した	焼結した; 円形化開始
660	焼結した	焼結した; 円形化した

【００９８】

緩和させた繊維１０（保護ガス下３００℃で１時間熱処理、形状の変化なし、欠陥の劣化のみ、貯蔵エネルギーの放出）を用いた比較実験では、本明細書に記載の焼結は不可能であるか、又は未処理の繊維１０よりも高温でのみ可能であることを示している。緩和させた繊維の場合、焼結開始と繊維形状の変化との間の温度帯は非常に狭い。しかし、貯蔵エネルギーを有する繊維、例えばＤＳＣ測定中に発熱信号を示す繊維を使用する場合、円形化なしに繊維を互いに焼結させる温度帯ははるかに広い。周知の焼結プロセスの遅い加熱速度及び冷却速度を用いると、繊維１０は、焼結温度に到達できる前に緩和過程が生じ、貯蔵エネルギーが非常に早く放出され、そのためこれは焼結プロセスの推進に利用できない。遅い加熱速度を使用する場合、繊維は焼結温度に到達する前に焼もどしが起こる。その結果、これらは、表１及び２中に報告される焼なましが行われた繊維と同様の挙動を示す。製造プロセス中に繊維１０中に多くのエネルギーが貯蔵されるほど、必要な焼結温度が低くなり、時間が短くなりうる。

【００９９】

可能性のある最大のエネルギーは、例えば周知の溶融紡糸プロセスによる速い急冷速度によって導入することができる。プロセスの基本的な機構のため、十分なエネルギーが貯蔵されるのであれば、本発明による方法は、ほとんどすべての金属、金属－無機、並びに同等の合金及び材料に置き換えることができる。

【０１００】

図５は、依然として元の扁平な形状を維持するように本発明による方法により焼結させたＣｕＳｉ４繊維１０を示している。図６は、ＡｌＳｉ１繊維１０の場合の同じものを示している。図５及び６中の繊維１０は、それらの長さに沿ってほぼ一定の幅を有することがはっきりと分かり、すなわち、繊維１０の完全な破壊の原因となりうるくびれ１５又はさらには分断１６はまったく見られなかった。すなわち、本発明によるネットワーク中の繊維１０の幅の変動は、４０％以下、好ましくはさらには３０％以下である。

【０１０１】

最後に、図７は、扁平な断面を有し、繊維１０を固着温度まで加熱する前に表面を前述の清浄化ステップで清浄にした焼結ＡｌＳｉ１繊維１０のネットワークを示している。図７中に見ることができるように、繊維１０の表面は、図６中に示されるＡｌＳｉ１繊維よりも滑らかに見える。したがって、繊維１０の表面は、以前に存在した不純物が除去されていると結論づけることができる。このような不純物は、繊維１０の製造プロセスのバイプロダクト（biproduct）として生じることが多く、これは回避できない。したがって、良好な焼結結果を得るために、繊維１０をそれらの融点の４０％～６０％の範囲内で選択される温度まで加熱することにより繊維１０を清浄化する追加のステップが好ましい選択肢となりうる。

【実施例】

【０１０２】

繊維１０を清浄化する追加のステップの有効性を示すために、清浄化ステップのその利点を実証するための３つの実験を行った。

【０１０３】

実験１：セラミック発熱体オーブン中での（溶融紡糸）金属繊維の焼結

実験１では、セラミック発熱体を含む自分で組み立てたオーブンを使用した。アルミニウム－ケイ素合金（Ａｌ中１重量％のＳｉ）でできており従来の溶融紡糸（前述の説明の通り）で製造された複数の繊維１０をオーブンの加熱表面上に配置した。次に、加熱表面によって、繊維１０を６４０℃の温度まで４分以内に加熱し、これは約１５５Ｋ／分の平均加熱速度になる。これに関連して、一般に知られているオーブンはより速い加熱速度で加熱し始め、より高い温度に到達するとすぐに加熱速度が低下する傾向にあることにさらに留意されたい。

【０１０４】

繊維１０を６４０℃の固着温度より高温まで加熱した後、上記温度をそれぞれ１０秒、２０秒、３０秒、及び６０秒維持した。それによって、繊維１０が上記固着温度で維持される時間とは無関係に、すべての繊維１０は互いに接続し、すなわち焼結した。

【０１０５】

引き続く冷却ステップは、自然に行われ、すなわち、外部の干渉なしに繊維１０を冷却した。約１分後、繊維１０の温度は既に５００℃未満であり、続いて約５分後に３００℃未満になり、これは繊維を６４０℃から３００℃までの冷却で約６８Ｋ／分の平均冷却速度になる。

【０１０６】

結果として、上記プロセス中に断面が変化することなく繊維１０が互いに焼結したことが分かった。

【０１０７】

上記実験１を、繊維１０の酸化を防止するための保護ガス（すなわちＡｒ）下でさらに行った。

【０１０８】

実験２：セラミック発熱体オーブン中での金属（抽出ホイール）繊維の焼結

この実験２は実験１と同じ方法で行った。しかし、使用した繊維１０は同じ合金、すなわちＡｌＳｉ１でできていたが、これらはいわゆる抽出ホイール法を用いて製造された。上記抽出ホイール法は、一般に周知の（金属）繊維製造方法である（例えば、Cramer, A., et al., Tailored magnetic fields in the melt extraction of metallic filaments. Metallurgical and Materials Transactions B, 2009. 40(3): p. 337-344；又はPark, M.H., Y.S. Song, and J.H. Won. A Study on the Fabrication of Metal Fiber by Fine Melt Extraction Process. in Advanced Materials Research. 2007. Trans Tech Publ.を参照されたい）。抽出ホイール方を使用するために、それによって製造された繊維１０は、溶融紡糸によって製造されたものより粗く、すなわち細くなかった。したがって、複数の繊維１０の互いの接触をより良好にできるように、繊維１０の上部に追加のカバープレートを載せた。

【０１０９】

前述のように同じ条件で加熱及び冷却のステップを行った後、これらの焼結繊維１０も焼結プロセス後にそれらの断面が変化しないことが分かり、互いに接続された後でさえもそれらの半月形断面（製造方法によって形成される）を依然として有した。

【０１１０】

実験３：追加の清浄化プロセスを行いセラミック発熱体オーブン中での金属（溶融紡糸）繊維の焼結

この実験３は実験１と同じ方法で行った。しかし、製造中に繊維１０の表面上に不純物及び／又は添加剤が残存しうることを示すために、互いに焼結させる前に繊維１０を約４００℃の温度までさらに加熱した。一例として、薄いパラフィンオイル及びＰＶＡ（ポリビニルアルコール）が使用されている。両方の場合で、繊維１０が前述の清浄化温度で約

５分間維持され、これによって表面上に存在する添加剤が分解し、これは繊維１０の組立場所１２にガスストリームを用いて除去することができた。

【０１１１】

分解した、すなわち蒸発／分解／燃焼が起こった添加剤を組立場所１２から除去した後、繊維を、４００℃から６４０℃の固着温度まで約２分で加熱し、すなわち約７０Ｋ／分の平均加熱速度で加熱した。実験１と同様に、上記固着温度を数秒間維持した後、約６８Ｋ／分の平均冷却速度で再び冷却した。

【０１１２】

この場合も、繊維が以前と同じ断面を依然として有し、さらに表面上に残留物が残っていないことを示すことができた。これは図７中に見ることができ、依然として扁平な断面を有し、パラフィンオイル及び又はＰＶＡがそれらの表面上への残存が見られない焼結繊維１０がこの図に示されている。

【０１１３】

したがって、上記３つの実験１～３を比較すると、全体的に、追加の清浄化ステップは、断面を変化させることなく繊維を互いに焼結可能にするためには不用であることが分かる。しかし、追加の清浄化ステップは、結果として得られる清浄な表面は汚染された表面よりも互いに良好に接続できるので、焼結品質の向上に役立てることができる。

【図面】

【図１】

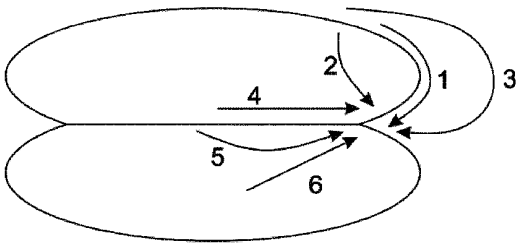

FIG. 1

【図２】

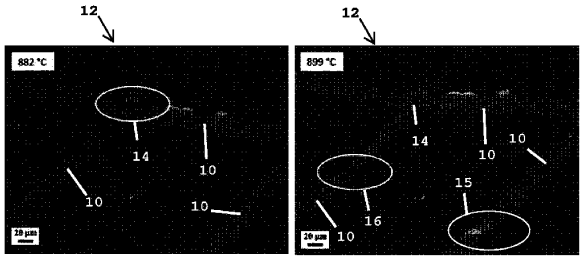

FIG. 2

【図３】

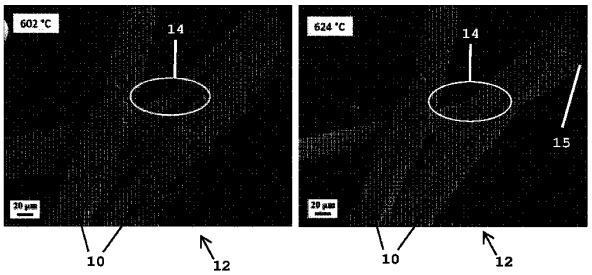

FIG. 3

【図４】

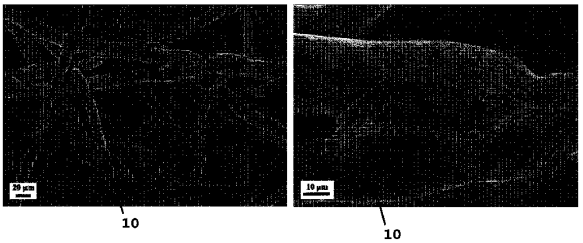

FIG. 4

【図５】

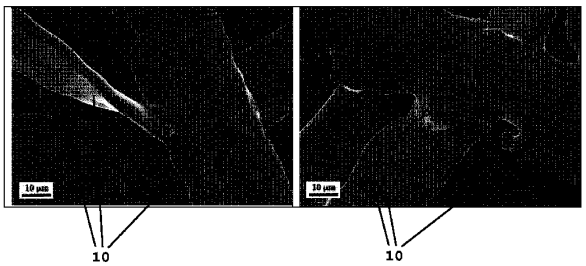

FIG. 5

【図６】

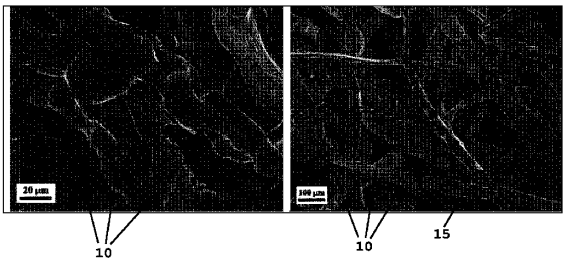

FIG. 6

【図７】

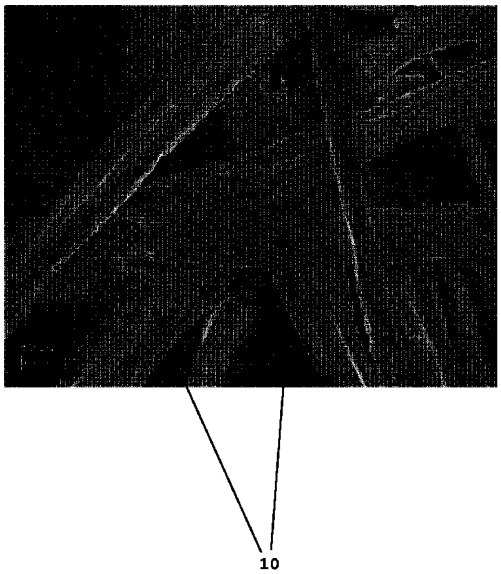

FIG. 7

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/062655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. D04H1/4234 B01D39/10 B01D39/12 B01D39/20 B22F3/00
H01M4/04 H01M4/80
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)
D04H H01M C22C B01D B22F

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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/016240 A1 (MAX PLANCK GESELLSCHAFT [DE]; UNIV STUTTGART [DE]) 23 January 2020 (2020-01-23) claims 1-18	1-34
A	WO 2016/075005 A1 (BEKAERT SA NV [BE]) 19 May 2016 (2016-05-19) paragraph [0030] paragraph [0045]; claims 1-15	1-34

☐ 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 application or patent 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
29 July 2022	11/08/2022

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Demay, Stéphane

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2022/062655

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2020016240 A1	23-01-2020	CN 112740444 A	30-04-2021
		EP 3598526 A1	22-01-2020
		EP 3821482 A1	19-05-2021
		JP 2021530631 A	11-11-2021
		KR 20210033006 A	25-03-2021
		US 2021265636 A1	26-08-2021
		WO 2020016240 A1	23-01-2020
WO 2016075005 A1	19-05-2016	CN 107073580 A	18-08-2017
		EP 3218081 A1	20-09-2017
		JP 6706258 B2	03-06-2020
		JP 2018500458 A	11-01-2018
		KR 20170085497 A	24-07-2017
		US 2017239602 A1	24-08-2017
		WO 2016075005 A1	19-05-2016

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
Ｂ２２Ｆ	*1/062(2022.01)*	Ｂ２２Ｆ	1/062		
Ｂ２２Ｆ	*3/11 (2006.01)*	Ｂ２２Ｆ	3/11	Ｃ	
Ｄ０４Ｈ	*1/4234(2012.01)*	Ｄ０４Ｈ	1/4234		
Ｄ０４Ｈ	*1/54 (2012.01)*	Ｄ０４Ｈ	1/54		
Ｂ２２Ｆ	*1/00 (2022.01)*	Ｂ２２Ｆ	1/00	Ｎ	
Ｈ０１Ｍ	*4/80 (2006.01)*	Ｂ２２Ｆ	1/00	Ｌ	
Ｈ０１Ｍ	*4/66 (2006.01)*	Ｂ２２Ｆ	3/11		
		Ｈ０１Ｍ	4/80	Ｃ	
		Ｈ０１Ｍ	4/66	Ａ	

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

弁理士　稲葉 良幸
(74)代理人　100109346
弁理士　大貫 敏史
(74)代理人　100117189
弁理士　江口 昭彦
(74)代理人　100134120
弁理士　内藤 和彦
(72)発明者　ハックナー，マクシミリアン
ドイツ連邦共和国，７３０６６ シュパーヴィーゼン ビュールシュトラーセ　１／１
(72)発明者　スパッツ，ヨアヒム
ドイツ連邦共和国，７０５６９ シュトゥットガルト ヘッセンラウスタッフェル ３

Ｆターム（参考）　4K018 AA03 AA08 AA16 AA33 BA02 BA04 BA08 BA17 BB02 BB04 EA01 KA22
4K020 AC01 AC04 BB08
4L047 AA02 AB02 AB09 BA08 BD01 BD02 CC12
5H017 AA03 BB01 BB04 BB06 BB11 BB14 BB17 BB19 CC25 EE01 EE04 EE05 EE09 HH00 HH01 HH03 HH07 HH08 HH09