

(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2016-79445  
(P2016-79445A)

(43) 公開日 平成28年5月16日 (2016.5.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 2 2 F 3/11 (2006.01)</b>	B 2 2 F 3/11	B 4 K O 1 8
<b>B 2 2 F 7/04 (2006.01)</b>	B 2 2 F 7/04	E
<b>B 2 2 F 3/26 (2006.01)</b>	B 2 2 F 3/26	H

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2014-210721 (P2014-210721)</p> <p>(22) 出願日 平成26年10月15日 (2014.10.15)</p> <p>特許法第30条第2項適用申請有り 刊行物：一般社団法人軽金属学会 第126回春季大会「講演予稿集」(発行日：平成26年4月17日) 学会名：一般社団法人軽金属学会 第126回春季大会 (開催日：平成26年5月17日～18日)</p>	<p>(71) 出願人 504139662 国立大学法人名古屋大学 愛知県名古屋市千種区不老町1番</p> <p>(74) 代理人 110000567 特許業務法人 サトー国際特許事務所</p> <p>(72) 発明者 小橋 眞 名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内</p> <p>Fターム(参考) 4K018 AA06 AB10 AC01 BA03 BA08 BB04 BC12 DA13 EA01 FA47 FA50 JA34 KA22</p>
--	---

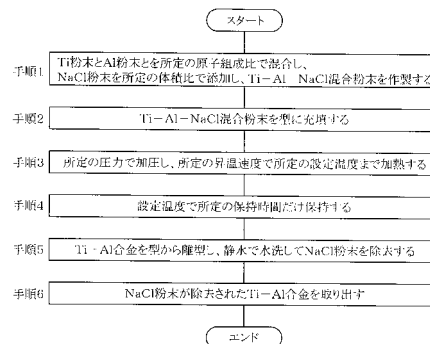
(54) 【発明の名称】 多孔質層の作製方法、金属と樹脂との接合方法、多孔質層、金属と樹脂との接合構造

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】金属粉末を焼結させるための設定温度を高くしなくとも、気孔率の向上と十分な焼結性とを両立することができる多孔質層の作製方法の提供。

【解決手段】Ti粉末とAl粉末とNaCl粉末とを混合(手順1, 2)、Al粉末が拡散し且つNaCl粉末が分解しない圧力及び温度の条件下で加圧及び加熱して(手順3)、Ti粉末を焼結させ、その後NaCl粉末を(手順4)水にて除去し(手順5)、多孔質層を作製する方法。Ti-Al合金に、Ti粉末の焼結による空隙部と、NaCl粉末の除去による空隙部とが形成されるので、高い気孔率を実現でき、設定温度をAlの融点近くまで高くするだけでAl粉末が拡散し、その拡散したAl粉末とTi粉末とが反応して生成されたTiAl<sub>3</sub>がTi粉末同士を結合させるバインダーとして機能し、十分な焼結性を得る多孔質層の作成方法。

【選択図】 図3



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

第 1 金属の粉末である第 1 金属粉末と、前記第 1 金属よりも融点が高い第 2 金属の粉末である第 2 金属粉末と、少なくとも前記第 2 金属よりも融点が高い物質からなるスペーサー粉末とを用い、前記第 1 金属粉末と前記第 2 金属粉末と前記スペーサー粉末とを、前記第 2 金属粉末が拡散し且つ前記スペーサー粉末が分解しない圧力及び温度の条件下で加圧及び加熱して前記第 1 金属粉末を焼結させて第 1 空隙部を形成し、その後前記スペーサー粉末を除去して第 2 空隙部を形成し、前記第 1 空隙部と前記第 2 空隙部とを有する多孔質層を作製することを特徴とする多孔質層の作製方法。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載した多孔質層の作製方法において、前記スペーサー粉末として、前記第 1 金属よりも融点が高い物質からなる粉末を用いて作製することを特徴とする多孔質層の作製方法。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載した多孔質層の作製方法において、前記スペーサー粉末として、静水に溶解する粉末を用いて作製することを特徴とする多孔質層の作製方法。

## 【請求項 4】

請求項 3 に記載した多孔質層の作製方法において、前記第 1 金属として Ti を用い、前記第 2 金属として Al を用い、前記スペーサー粉末として NaCl 粉末を用いて作製することを特徴とする多孔質層の作製方法。

## 【請求項 5】

請求項 4 に記載した多孔質層の作製方法において、前記 Ti 粉末と前記 Al 粉末と前記 NaCl 粉末とを加圧及び加熱する際に、前記 Ti 粉末と前記 Al 粉末とを反応させて  $TiAl_3$  から少なくとも TiAl を生成させることを特徴とする多孔質層の作製方法。

## 【請求項 6】

請求項 5 に記載した多孔質層の作製方法において、前記 Ti 粉末と前記 Al 粉末と前記 NaCl 粉末とを加圧及び加熱する際に、前記 Ti 粉末と前記 Al 粉末とを反応させて  $TiAl_3$  から TiAl を生成させ、更に TiAl から  $Ti_3Al$  を生成させることを特徴とする多孔質層の作製方法。

## 【請求項 7】

請求項 1 から 6 の何れか一項に記載した多孔質層の作製方法を含み、前記多孔質層の作製方法により多孔質層を前記第 1 金属からなる基板上に作製し、樹脂を前記第 1 空隙部及び前記第 2 空隙部のうち少なくとも何れかに浸透させることにより、前記第 1 金属と前記樹脂とを前記多孔質層を介して接合することを特徴とする金属と樹脂との接合方法。

## 【請求項 8】

少なくとも第 1 領域と第 2 領域とを有し、前記第 1 領域では、第 1 金属の粉末である第 1 金属粉末と当該第 1 金属よりも融点が高い第 2 金属の粉末である第 2 金属粉末との化合物が前記第 1 金属粉末の表面の少なくとも一部に形成され、前記第 1 金属粉末同士が前記化合物を介して結合されていることで第 1 空隙部が形成されており、前記第 2 領域では、前記第 1 空隙部とは異なる第 2 空隙部が形成されていることを特徴とする多孔質層。

## 【請求項 9】

請求項 8 に記載した多孔質層において、前記第 1 金属が Ti であり、前記第 2 金属が Al であり、前記化合物の少なくとも一部が  $TiAl_3$  又は TiAl であることを特徴とする多孔質層。

## 【請求項 10】

請求項 8 又は 9 に記載した多孔質層を含み、前記多孔質層が前記第 1 金属からなる基板上に作製されており、樹脂が前記第 1 空隙部

10

20

30

40

50

及び前記第 2 空隙部のうち少なくとも何れかに浸透されていることにより、前記第 1 金属と前記樹脂とが前記多孔質層を介して接合されていることを特徴とする金属と樹脂との接合構造。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔質層の作製方法、金属と樹脂との接合方法、多孔質層、金属と樹脂との接合構造に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば自動車や航空機等の輸送機器を始めとする様々な分野で、優れた材料を適材適所に配置するマルチマテリアル化が進んでいる。特に炭素繊維強化樹脂複合材料（CFRP：carbon fiber reinforced plastic）を用いることで、著しい軽量化が可能となる。例えば自動車ではキャビン部分にCFRPが用いられ、航空機ではジェットエンジンのファンブレード部分にCFRPが用いられ、動きがあり、何れの場合も金属と樹脂との強固な接合が不可欠である。

【0003】

金属と樹脂とを接合する方法として、金属の表面に多孔質層（相互浸透層）を作製し、樹脂を多孔質層の空隙部（気孔）に浸透させる方法がある。この方法では、植物が根付くように樹脂が多孔質層の空隙部に浸透することで、金属と樹脂とが多孔質層を介して接合する。金属として軽量化に優れた特性を有するTi（チタン）を採用し、Tiの表面に多孔質層を作製する方法として、Ti粉末を焼結する方法（例えば非特許文献1参照）や、Ti粉末とスペーサー粉末（例えばNaCl（塩化ナトリウム）粉末やカルバミド粉末等）とを混合して焼結する方法（例えば非特許文献2参照）や、Ti粉末とB<sub>4</sub>C（炭化ホウ素）粉末とを混合して焼結する方法（例えば非特許文献3参照）等がある。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】Materials Letters 59 (2005)2178 - 2182

【非特許文献2】Journal of Materials Processing Technology 212 (2012)1061 - 1069

【非特許文献3】一般社団法人軽金属学会 第124回春季大会 講演予稿集（平成25年4月18日発行）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

樹脂を多孔質層の空隙部に浸透させて金属と樹脂とを接合する方法では、多孔質層にある程度の空隙部が必要である。しかしながら、非特許文献1の方法では、形成される多孔質層の気孔率が低く、樹脂が多孔質層の空隙部に十分に浸透せず、十分な接合強度を得ることができないという問題がある。多孔質層の気孔率が低いと、例えば軽量且つ強固な特性を持つ炭素繊維が樹脂に含有されていても、その炭素繊維が多孔質層の空隙部に十分に浸透せず、炭素繊維の特性を十分に発揮することができない。非特許文献2の方法では、Tiの融点の方がスペーサー粉末を構成する物質の融点よりも高いので、焼結させるための設定温度（焼結温度）をTiの融点近くまで高くすると、スペーサー粉末が分解してしまう。そのため、設定温度を十分に高くすることができず、十分な焼結性が得られないという問題がある。非特許文献3の方法では、非特許文献1の方法と同様に、形成される多孔質層の気孔率が低いという問題があると共に、設定温度を少なくともTiの融点近くまで高くする必要がある。

【0006】

本発明は、上記した事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、金属粉末を焼結させるための設定温度を高くしなくとも、気孔率の向上と十分な焼結性とを両立することが

10

20

30

40

50

できる多孔質層の作製方法、金属と樹脂との接合方法、多孔質層、金属と樹脂との接合構造を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

請求項1に記載した多孔質層の作製方法は、第1金属の粉末である第1金属粉末と、前記第1金属よりも融点が高い第2金属の粉末である第2金属粉末と、少なくとも前記第2金属よりも融点が高い物質からなるスペーサー粉末とを用い、前記第1金属粉末と前記第2金属粉末と前記スペーサー粉末とを、前記第2金属粉末が拡散し且つ前記スペーサー粉末が分解しない圧力及び温度の条件下で加圧及び加熱して前記第1金属粉末を焼結させて第1空隙部を形成し、その後前記スペーサー粉末を除去して第2空隙部を形成し、前記第1空隙部と前記第2空隙部とを有する多孔質層を作製することを特徴とする。

10

【0008】

請求項8に記載した多孔質層は、少なくとも第1領域と第2領域とを有し、前記第1領域では、第1金属の粉末である第1金属粉末と当該第1金属よりも融点が高い第2金属の粉末である第2金属粉末との化合物が前記第1金属粉末の表面の少なくとも一部に形成され、前記第1金属粉末同士が前記化合物を介して結合されていることで第1空隙部が形成されており、前記第2領域では、前記第1空隙部とは異なる第2空隙部が形成されていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

請求項1に記載した多孔質層の作製方法によれば、第1金属粉末を焼結させて第1空隙部を形成し、その後スペーサー粉末を除去して第2空隙部を形成するので、高い気孔率を実現することができる。このとき、第1金属粉末同士が当該第1金属粉末と第2金属粉末との化合物を介して結合するので、第1金属粉末を焼結させるための設定温度（焼結温度）を第1金属の融点近くまで高くしなくとも、十分な焼結性を得ることができる。これにより、焼結させるための設定温度を高くしなくとも、気孔率の向上と十分な焼結性とを両立することができる。又、このように第1金属粉末を焼結させるための設定温度を高くする必要がないので、設定温度を高くする設備を不要とし、高い気孔率と十分な焼結性を備えた高品質な多孔質層の低コストでの大量生産を期待することができる。又、第1金属粉末の焼結による第1空隙部だけでなく、スペーサー粉末の除去による第2空隙部も気孔率に寄与するので、スペーサー粉末の添加量や粒径を調整することで、多孔質層全体の気孔率を容易に調整することができ、所望の気孔率を容易に実現することができる。

20

30

【0010】

請求項8に記載した多孔質層によれば、第1領域では、第1金属粉末同士の化合物を介した結合による第1空隙部が形成されており、第2領域では、第1空隙部とは異なる第2空隙部が形成されているので、高い気孔率を実現することができる。このとき、第1金属粉末同士が当該第1金属粉末と第2金属粉末との化合物を介して結合するので、第1金属粉末を焼結させるための設定温度（焼結温度）を第1金属の融点近くまで高くしなくとも、十分な焼結性を得ることができる。これにより、焼結させるための設定温度を高くしなくとも、気孔率の向上と十分な焼結性とを両立することができる。又、このように第1金属粉末を焼結させるための設定温度を高くする必要がないので、設定温度を高くする設備を不要とし、高い気孔率と十分な焼結性を備えた高品質な多孔質層の低コストでの大量生産を期待することができる。又、第2空隙部を、請求項1に記載したスペーサー粉末の除去により形成すれば、スペーサー粉末の添加量や粒径を調整することで、多孔質層全体の気孔率を容易に調整することができ、所望の気孔率を容易に実現することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の一実施形態を示し、多孔質層単体を作製する態様を示す図

【図2】Ti基板と多孔質層との接合体を作製する態様を示す図

【図3】試料を作製する手順を示す図

50

【図4】試料が作製されるまでの遷移を示す図

【図5】Ti粉末の焼結の態様を示す図

【図6】Ti粉末、Al粉末、NaCl粉末のSEM画像を示す図

【図7】試料（Al粉末あり）の外観画像及び断面のSEM画像を示す図

【図8】試料（Al粉末なし）の外観画像を示す図

【図9】試料の断面のSEM画像を示す図

【図10】試料の断面のSEM画像を示す図

【図11】試料の断面のSEM画像を示す図

【図12】試料の断面のSEM画像を示す図

【図13】試料の断面のSEM画像を示す図

10

【図14】試料の断面のSEM画像を示す図

【図15】試料の断面のSEM画像を示す図

【図16】試料の断面のSEM画像を示す図

【図17】試料の断面のSEM画像を示す図

【図18】試料の断面のSEM画像を示す図

【図19】試料の断面のSEM画像を示す図

【図20】試料の断面のSEM画像を示す図

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の一実施形態について図面を参照して説明する。

20

本実施形態では、第1金属として軽量化に優れた特性を持つTiを用い、第2金属として第1金属よりも融点が高いAl（アルミニウム）を用い、スパーサー粉末として第1金属よりも融点が高く且つ第2金属よりも融点が高いNaCl粉末を用いた場合を説明する。Tiの融点は約1668であり、Alの融点は約660であり、NaClの融点は約800である。又、NaClは静水に溶解する特性を持つ。多孔質層を作製する場合としては、多孔質層のみを作製する（多孔質層単体を作製する）場合と、Ti基板上（金属の表面上）に多孔質層を作製する（Ti基板と多孔質層との接合体を作製する）場合がある。以下、多孔質層単体及び接合体を試料と総称する。

【0013】

本実施形態では、Ti粉末（第1金属粉末）とAl粉末（第2金属粉末）とNaCl粉末とを加圧及び加熱する手段として、図1及び図2に示す装置1を用いた。装置1は、円筒状の型（黒鉛型）2と、上側部材3と、下側部材4とが組み合わされており、上側部材3及び下側部材4が型2の中空部2aを軸方向に移動可能となっている。装置1を用いて以下の条件及び図3に示す手順により、原料粉末（Ti粉末、Al粉末、NaCl粉末）から試料を作製した。

30

【0014】

・Ti粉末の粒径： $< 45 \mu\text{m}$ ， $< 150 \mu\text{m}$

・Al粉末の粒径： $< 45 \mu\text{m}$

・NaCl粉末の粒径： $330 - 430 \mu\text{m}$

・Ti粉末とAl粉末との原子組成比：Ti - 0，20，50 at% Al

40

・NaCl粉末の体積比（原料粉末全体に対するNaCl粉末の割合）： $0 - 70 \text{ vol} \%$

・圧力： $1.8 \text{ MPa}$ ， $10 \text{ MPa}$

・昇温速度： $1 / \text{sec}$

・設定温度： $500 - 650$

・保持時間（設定温度で保持する時間）： $0 \text{ h}$ ， $1 \text{ h}$

尚、設定温度は、型2において原料粉末（Ti-Al-NaCl混合粉末）を充填する箇所付近に熱電対を設けて測定している。

【0015】

手順1：Ti粉末とAl粉末とを所定の原子組成比で混合し、そのTi-Al混合粉末

50

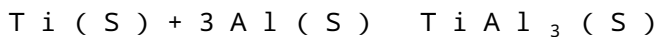
に NaCl 粉末を所定の体積比で添加し、Ti - Al - NaCl 混合粉末を作製する。

手順 2 : 多孔質層単体を作製する場合であれば、下側部材 4 を型 2 に装着した状態で、Ti - Al - NaCl 混合粉末を型 2 の中空部 2 a に充填する。接合体を作製する場合であれば、最初に Ti 基板を型 2 の中空部 2 a に充填し、続いて Ti - Al - NaCl 混合粉末を型 2 の中空部 2 a に充填する。尚、Ti 基板のサイズは、例えば直径 20 mm、高さ 5 mm である。

【0016】

手順 3 : 上方から上側部材 3 を型 2 に装着し、所定の圧力で加圧し、所定の昇温速度で所定の設定温度まで加熱する。このとき、設定温度 ( 500 - 650 ) を Al の融点 ( 約 660 ) に近い温度まで加熱するので、図 4 及び図 5 に示すように、Al 粉末が Ti 粉末同士の隙間に拡散し、その拡散した Al 粉末と Ti 粉末との間で以下の反応が進む。

【0017】



このようにして生成された  $\text{TiAl}_3$  (化合物) は、Ti 粉末同士を結合させるバインダーとして機能する。即ち、従来とは異なり、Al 粉末を添加していることで、 $\text{TiAl}_3$  が生成され、その生成された  $\text{TiAl}_3$  が Ti 粉末同士を結合させることで、空隙部 (気孔、第 1 空隙部) が形成される。尚、このとき、設定温度によっては拡散しない Al 粉末が残留している場合もあり得る。又、設定温度を NaCl 粉末の融点 (約 800) よりも十分に低い温度に抑えているので、Ti 粉末同士の結合が進んでいる最中に NaCl 粉末が分解することはない。即ち、Ti 粉末同士の  $\text{TiAl}_3$  を介した結合による Ti 粉末の焼結により空隙部が形成され、且つ NaCl 粉末が散在されている (原形を留めている) Ti - Al 合金が作製される。

【0018】

手順 4 : 設定温度で所定の保持時間だけ保持する。

手順 5 : Ti - Al 合金を常温まで冷却した後に型 2 から離型し、静水が注入されている容器 (ビーカー) 5 内に放置し、Ti - Al 合金を静水で水洗する。このとき、NaCl 粉末が静水に溶解して除去されるので、図 4 に示すように、NaCl 粉末が散在していた箇所にも空隙部 (気孔、第 2 空隙部) が形成される。

手順 6 : NaCl 粉末が除去された Ti - Al 合金を容器 5 から取り出す。

【0019】

このような手順 1 から 6 を行うことで、Ti 粉末の焼結による空隙部と、NaCl 粉末の除去による空隙部とが形成された試料を作製することができる。Ti 粉末の焼結による空隙部が形成されている領域が第 1 領域であり、NaCl 粉末の除去による空隙部が形成されている領域が第 2 領域である。

図 6 は、原料を示し、( a ) は粒径 < 45  $\mu\text{m}$  の Ti 粉末、( b ) は粒径 < 45  $\mu\text{m}$  の Al 粉末、( c ) は粒径 330 - 430  $\mu\text{m}$  の NaCl 粉末の SEM (Scanning Electron Microscope) 画像を示す。

【0020】

図 7 は、Ti 粉末の粒径 : < 45  $\mu\text{m}$ 、Al 粉末の粒径 : < 45  $\mu\text{m}$ 、NaCl 粉末の粒径 : 330 - 430  $\mu\text{m}$ 、Ti 粉末と Al 粉末との原子組成比 : Ti - 50 at% Al、NaCl 粉末の体積比 : 70 vol%、圧力 : 1.8 MPa、昇温速度 : 1 / sec、設定温度 : 600、保持時間 : 0 h を条件とし、手順 1 から 6 を行うことで作製した試料を示し、( a ) は外観を撮像した外観画像、( b ) は断面の組織を撮像した SEM 画像を示す。尚、後述する断面の SEM 画像は全て垂直断面の SEM 画像である。上記した条件で作製した試料では、断面の EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 分析により、 $\text{TiAl}_3$  が生成されていることが確認された。図 7 ( b ) において  $r_1$  の部分が NaCl 粉末の除去による形成された空隙部である。即ち、添加した NaCl 粉末の粒径が数 100  $\mu\text{m}$  程度であるので、NaCl 粉末の除去により数 100  $\mu\text{m}$  程度の空隙部が形成されていることが確認された。図 7 ( c ) において  $r_2$  の部分が Ti 粉末の焼結により形成された空隙部である。NaCl 粉末の除去により形成される空隙部ほどのサ

10

20

30

40

50

イズではないが、Ti粉末の焼結により数～数10 $\mu\text{m}$ 程度の空隙部が形成されていることが確認された。

#### 【0021】

尚、比較対象として、図8は、Al粉末を用いずにTi粉末とNaCl粉末とを用い、Ti粉末の粒径： $<45\mu\text{m}$ 、NaCl粉末の粒径： $330-430\mu\text{m}$ 、NaCl粉末の体積比： $70\text{vol}\%$ 、圧力： $1.8\text{MPa}$ 、昇温速度： $1/\text{sec}$ 、設定温度： $700$ 、保持時間： $0\text{h}$ を条件とし、手順1から4を行う（水洗なし）ことで作製した試料の外観画像を示す。Al粉末を用いずにTi粉末とNaCl粉末とを用いた場合には、人が力を加えるとTi粉末が粉々に崩壊する状態であり、Ti粉末の焼結が十分でないことが確認された。即ち、Ti粉末を十分に焼結させるためには、Tiの融点が約 $1668$  10  
であるので、設定温度をTiの融点に近い $1000$ 程度まで加熱する必要があるが、 $1000$ 程度まで加熱してしまうと、NaClの融点が約 $800$ であるので、NaCl粉末が分解してしまい、気孔率を低下させる要因となる。そのため、Al粉末を用いずにTi粉末とNaCl粉末とを用いた場合には、高い気孔率と十分な焼結性とを両立することは困難である。

#### 【0022】

これに対し、本発明では、Ti粉末よりも融点が高いAl粉末を添加することで、高い気孔率と十分な焼結性とを両立している。以下、Al粉末の添加量及び設定温度がTi粉末同士の結合に与える影響について説明する。尚、気孔率は、外部と連通する空隙部の容積と内部に封入されている空隙部の容積との和を、全容積（見かけ上の容積）で除した値 20  
であり、試料の質量と容積を用いて計算している。

#### 【0023】

図9から図12は、Al粉末の添加量及び設定温度を変化させて作製した試料の断面のSEM画像である。この場合、Ti粉末の粒径： $<45\mu\text{m}$ 、Al粉末の粒径： $<45\mu\text{m}$ 、NaCl粉末の粒径： $330-430\mu\text{m}$ 、NaCl粉末の体積比： $70\text{vol}\%$ 、圧力： $1.8\text{MPa}$ 、昇温速度： $1/\text{sec}$ 、保持時間： $0\text{h}$ を共通の条件とし、Ti粉末とAl粉末との原子組成比をTi- $0, 20, 50\text{at}\%\text{Al}$ で変化させ、設定温度を $500, 550, 600, 650$ で変化させている。

#### 【0024】

図9に示すように、Ti粉末とAl粉末との原子組成比をTi- $0\text{at}\%\text{Al}$ とした場合では、何れの設定温度でも（設定温度に拘らず）Ti粉末同士の結合が十分でなく、Ti粉末が焼結していない（未焼結である）ことが確認された。尚、設定温度が $500$ の試料は人が力を加えなくとも自然にTi粉末が粉々に崩壊する状態であり、設定温度が $550$ 以上の試料は上述した図8にも示したように人が力を加えるとTi粉末が粉々に崩壊する状態である。換言すれば、設定温度が $550$ 以上の試料は、人が力を加えなければ（慎重に扱えば）ある程度の気孔率を得られるが、これでは実用性に欠け、現実的でないことが明らかである。 30

#### 【0025】

一方、図10及び図11に示すように、Ti粉末とAl粉末との原子組成比をTi- $20\text{at}\%\text{Al}$ 、 $50\text{at}\%\text{Al}$ とした場合では、設定温度が $500$ では、Ti粉末同士の結合が十分でなく未焼結であるが、設定温度が $550$ 以上では、 $\text{TiAl}_3$ が生成されていることが確認された。尚、ここでいうAl粉末が添加されている場合の設定温度が $500$ のときの未焼結とは、Al粉末が添加されていない場合（Ti- $0\text{at}\%\text{Al}$ ）の未焼結とは状態が異なる。即ち、Al粉末が添加されている場合、保持時間： $0\text{h}$ の条件では未焼結であるが、Al粉末が添加されているので、保持時間を長くすれば、 $\text{TiAl}_3$ が生成され、Ti粉末が焼結する可能性もあり得る。図12は、Ti- $50\text{at}\%\text{Al}$ 、設定温度が $650$ の試料である。即ち、設定温度が $500-550$ の付近でAl粉末がTi粉末同士の隙間に拡散し始めることで、その拡散したAl粉末とTi粉末とが反応して生成された $\text{TiAl}_3$ がTi粉末同士を結合させるバインダーとして機能し、Ti粉末同士が $\text{TiAl}_3$ を介して結合されていることが確認された。同じAl粉末の添加 40  
40

量で比較すると、設定温度が高くなるほどAl粉末の量が減り、TiAl<sub>3</sub>の生成量が増えていることが確認された。又、同じ設定温度で比較すると、Al粉末の添加量が多くなるほどTiAl<sub>3</sub>の生成量が増えていることが確認された。

#### 【0026】

次に、Al粉末の添加量及び設定温度以外の要素として、保持時間、圧力、Ti粉末の粒径、NaCl粉末の体積比のそれぞれがTi粉末同士の結合に与える影響について説明する。

図13は、保持時間を変化させて作製した試料の断面のSEM画像である。この場合、Ti粉末の粒径： $< 45 \mu\text{m}$ 、Al粉末の粒径： $< 45 \mu\text{m}$ 、NaCl粉末の粒径： $330 - 430 \mu\text{m}$ 、Ti粉末とAl粉末との原子組成比：Ti - 20 at% Al、NaCl粉末の体積比：70 vol%、圧力：1.8 MPa、昇温速度：1 / sec、設定温度：600 を共通の条件とし、保持時間を0 h、1 hで変化させている。

10

#### 【0027】

保持時間を0 hとした場合では、TiAl<sub>3</sub>が生成されている一方でTiAlが生成されていないが、保持時間を1 hとした場合では、TiAl<sub>3</sub>からTiAlが生成されていることが確認された。即ち、TiAl<sub>3</sub>が生成される設定温度で一定時間(1 h)保持することで、TiAl<sub>3</sub>からTiAlが生成されていることが確認された。TiAl<sub>3</sub>とTiAlとを力学的に比較すると、TiAlの方がTiAl<sub>3</sub>よりも力学的に安定している(力学的な安定性が高い)ので、TiAl<sub>3</sub>が生成される設定温度で一定時間保持し、TiAl<sub>3</sub>からTiAlを生成させることで、力学的な安定性を高めることができ、Ti粉末同士の結合強度をより高めることができる。加えると、保持時間を更に長くすると、TiAlからTi<sub>3</sub>Alが生成されると推測される。TiAlとTi<sub>3</sub>Alとを力学的に比較すると、Ti<sub>3</sub>Alの方がTiAlよりも力学的に安定しているため、TiAl<sub>3</sub>が生成される設定温度で保持する時間をより長くし、TiAl<sub>3</sub>からTiAlを生成させ更にはTiAlからTi<sub>3</sub>Alを生成させることで、力学的な安定性をより一層高めることができる。

20

#### 【0028】

図14は、圧力を変化させて作製した試料の断面のSEM画像である。この場合、Ti粉末の粒径： $< 45 \mu\text{m}$ 、Al粉末の粒径： $< 45 \mu\text{m}$ 、NaCl粉末の粒径： $330 - 430 \mu\text{m}$ 、Ti粉末とAl粉末との原子組成比：Ti - 50 at% Al、NaCl粉末の体積比：70 vol%、昇温速度：1 / sec、設定温度：600、保持時間：0 hを共通の条件とし、圧力を1.8 MPa、10 MPaで変化させている。

30

圧力を10 MPaとした場合では、圧力を1.8 MPaとした場合よりもTi粉末同士の空隙率が低下し、気孔率が数%低下しているが、70%以上の気孔率を実現している。又、何れの場合でもTi粉末同士がTiAl<sub>3</sub>を介して結合されていることが確認されており、圧力の増加によりTi粉末同士が隙間なく結合されていることが確認された。即ち、圧力を高めることで、Ti粉末同士の結合強度を高めることができる。

#### 【0029】

図15は、Ti粉末の粒径を変化させて作製した試料の断面のSEM画像である。この場合、Al粉末の粒径： $< 45 \mu\text{m}$ 、NaCl粉末の粒径： $330 - 430 \mu\text{m}$ 、圧力：1.8 MPa、Ti粉末とAl粉末との原子組成比：Ti - 20 at% Al、NaCl粉末の体積比：70 vol%、昇温速度：1 / sec、設定温度：600、保持時間：0 hを共通の条件とし、Ti粉末の粒径を $< 45 \mu\text{m}$ 、 $< 150 \mu\text{m}$ で変化させている。

40

Ti粉末の粒径を $< 150 \mu\text{m}$ とした場合では、Ti粉末を取り囲むようにTiAl<sub>3</sub>が生成されており、Ti粉末の粒径に依存せず、Ti粉末同士がTiAl<sub>3</sub>を介して結合されていることが確認された。

#### 【0030】

図16から図20は、NaCl粉末の体積比を変化させて作製した試料の断面のSEM画像である。この場合、Ti粉末の粒径： $< 45 \mu\text{m}$ 、Al粉末の粒径： $< 45 \mu\text{m}$ 、NaCl粉末の粒径： $330 - 430 \mu\text{m}$ 、Ti粉末とAl粉末との原子組成比：Ti - 5

50



0 at % Al、圧力：1.8 MPa、昇温速度：1 / sec、設定温度：600、保持時間：0 hを共通の条件とし、NaCl粉末の体積比を0, 40, 50, 60, 70 vol %で変化させている。

何れの体積比でも（体積比に拘らず）TiAl<sub>3</sub>が生成されており、Ti粉末同士がTiAl<sub>3</sub>を介して結合されていることが確認された。又、NaCl粉末の体積比の増加により気孔率が高くなることが確認された。更に、NaCl粉末の体積比を0 vol %（NaCl粉末の添加なし）とした場合の気孔率が23.1%であるのに対し、NaCl粉末の体積比を40 - 70 vol %とした場合の気孔率が51.5 - 70.6%であり、NaCl粉末を添加することで気孔率が大幅に高まり、NaCl粉末の添加量や粒径が最終的な気孔率に大きく寄与することが確認された。

10

#### 【0031】

このように構成された多孔質層は、例えば自動車や航空機等の輸送機器を始めとする様々な分野で金属と樹脂（例えばエポキシ樹脂等）とを接合するのに用いられる。即ち、Ti基板上に多孔質層が作製された接合体では、植物が根付くように樹脂（硬化処理前の熱硬化性樹脂や、高温で軟化した熱可塑性樹脂）を多孔質層の空隙部に浸透させることで、Ti基板と樹脂とを接合することができる。この場合、本実施形態の方法で作製した多孔質層は高い気孔率と十分な焼結性とを両立しているため、樹脂が多孔質層の空隙部に十分に浸透し、その結果、Ti基板と樹脂との強固な接合を実現することができる。又、軽量且つ強固な特性を持つ炭素繊維が樹脂に含有されている場合、アクリル繊維が用いられたPAN（Polyacrylonitrile）系の炭素繊維であれば径が5 - 7 μm程度であり、ピッチが用いられたピッチ系の炭素繊維であれば径が7 - 10 μm程度であるのに対し、上述したようにTi粉末の焼結により数～数10 μm程度の空隙部が形成され、NaCl粉末の除去により数100 μm程度の空隙部が形成されているので、これらの炭素繊維が多孔質層の空隙部に十分に浸透し、炭素繊維の特性を十分に発揮することができる。又、多孔質層単体の用途として例えばフィルター等を想定することができる。

20

#### 【0032】

以上に説明したように本実施形態によれば、Ti粉末とAl粉末とNaCl粉末とを、Al粉末が拡散し且つNaCl粉末が分解しない圧力及び温度の条件下で加圧及び加熱してTi粉末を焼結させ、その後NaCl粉末を除去し、多孔質層を作製するようにした。Ti-Al合金に、Ti粉末の焼結による空隙部と、NaCl粉末の除去による空隙部とが形成されるので、高い気孔率を実現することができる。又、設定温度をAlの融点近くまで高くするだけでAl粉末が拡散し、その拡散したAl粉末とTi粉末とが反応して生成された化合物がTi粉末同士を結合させるバインダーとして機能するので、設定温度をTiの融点近くまで高くしなくとも、十分な焼結性を得ることができる。これにより、設定温度を高くしなくとも、気孔率の向上と十分な焼結性とを両立することができる。又、このように設定温度を高くする必要がないので、設定温度を高くする設備を不要とし、高い気孔率と十分な焼結性を備えた高品質な多孔質層の低コストでの大量生産を期待することができる。又、NaCl粉末の除去による空隙部も気孔率に寄与するので、NaCl粉末の添加量や粒径を調整することで、気孔率を容易に調整することができ、所望の気孔率を容易に実現することができる。

30

40

#### 【0033】

本発明は、上記した実施形態にのみ限定されるものではなく、以下のように変形又は拡張することができる。

本実施形態では、第1金属として比重が比較的小さいTi（比重は約4.54 g/cm<sup>3</sup>）を用いた場合を例示したが、軽量化の要求が小さければ比重がTiよりも大きい例えばCu（銅、融点は約1085、比重は約8.96 g/cm<sup>3</sup>）、Ni（ニッケル、融点は約1455、比重は約8.902 g/cm<sup>3</sup>）、Fe（鉄、融点は約1538、比重は約7.874 g/cm<sup>3</sup>）、W（タングステン、融点は約3422、比重は約19.3 g/cm<sup>3</sup>）等の別の金属を用いても良い。第2金属としてAlを用いた場合を例示したが、スペーサー粉末であるNaCl粉末よりも融点が高い条件を満たせばMg（融

50

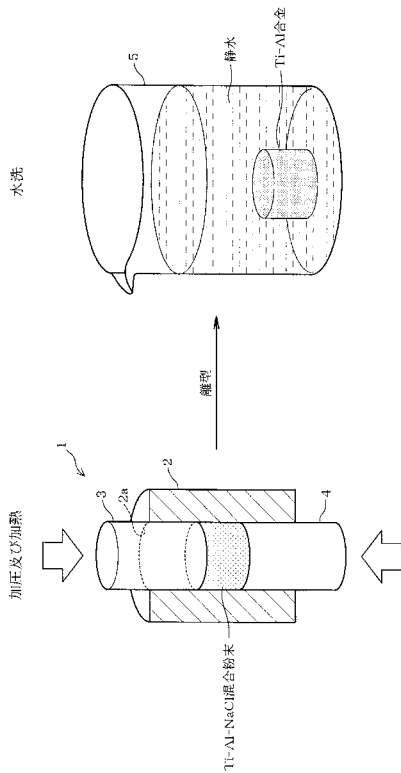
点は約 650 )、Pb (融点は約 327.5 )等の別の金属を用いても良い。

【0034】

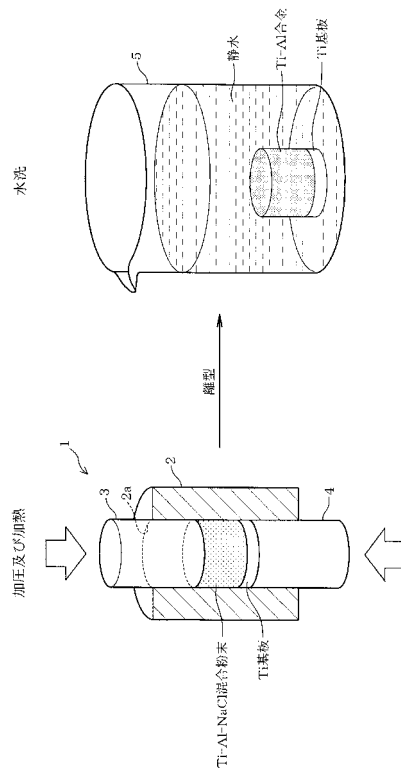
本実施形態では、スペーサー粉末として、第1金属であるTiよりも融点が高く且つ第2金属であるAlよりも融点が高い条件を満たすNaCl粉末を用いた場合を例示したが、少なくとも第2金属よりも融点が高い条件を満たせばどのような物質を用いても良い。基板として用いる第1金属を最初に決定した上で多孔質層を作製する態様では、スペーサー粉末として、少なくとも第2金属よりも融点が高い条件を満たす粉末(第1金属の融点に依存しない粉末)を選択すれば良く、スペーサー粉末を選択する自由度が高まる。逆に、何らかの事情によりスペーサー粉末を最初に決定した上で多孔質層を作製する態様では、第1金属として、少なくとも第2金属よりも融点が高い条件を満たす金属(スペーサー粉末の融点に依存しない金属)を選択すれば良く、第1金属を選択する自由度が高まる。即ち、第1金属とスペーサー粉末との組み合わせを増やすことができる。このように第1金属粉末と第2金属粉末との化合物を介して第1金属粉末同士を結合させる本発明の方法では、第1金属の融点及びスペーサー粉末の融点のそれぞれについて第2金属の融点との相互関係を考慮すれば良く、第1金属の融点とスペーサー粉末の融点との相互関係を考慮せずに、気孔率の向上と十分な焼結性とを両立し得る多孔質層を作製することができる。

10

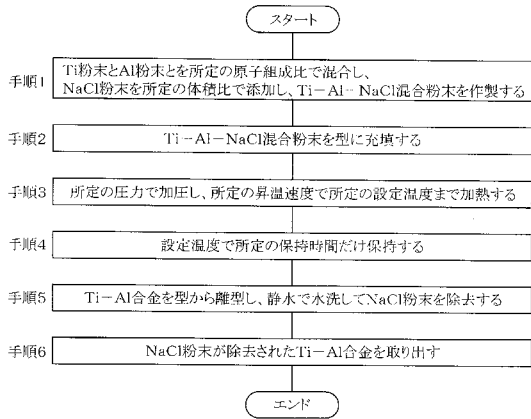
【図1】



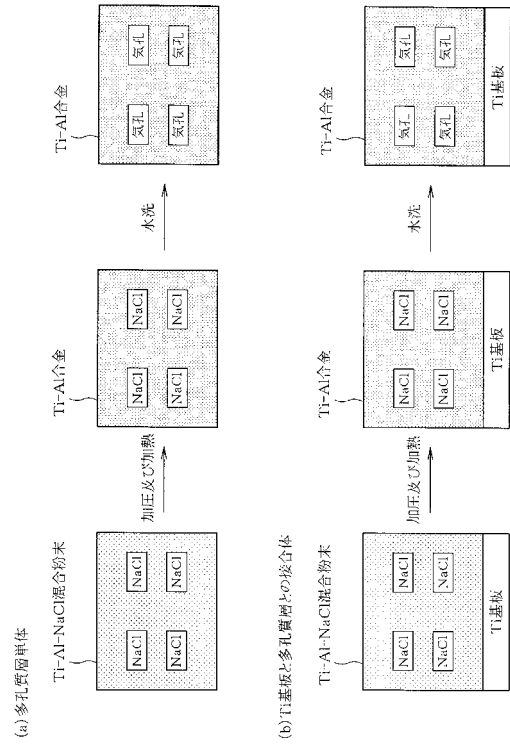
【図2】



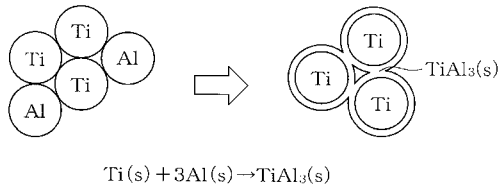
【 図 3 】



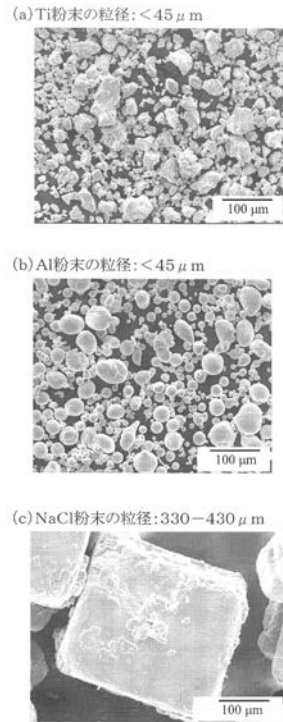
【 図 4 】



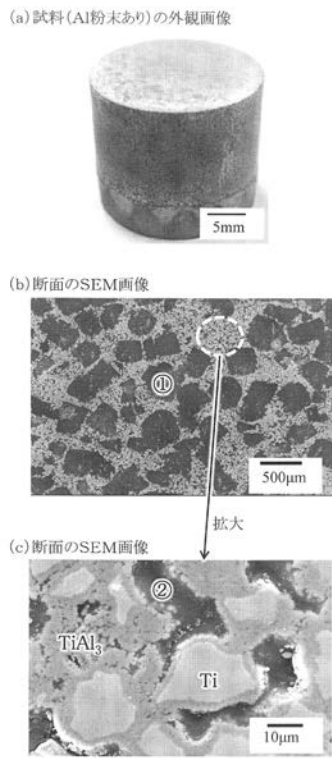
【 図 5 】



【 図 6 】



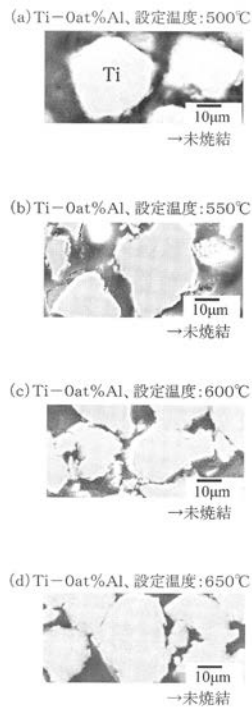
【 図 7 】



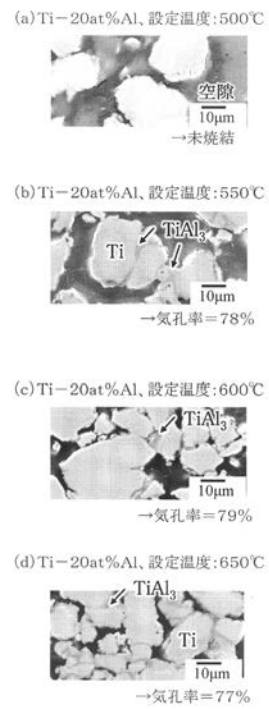
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】

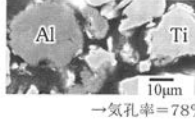


【 図 1 1 】

(a) Ti-50at%Al, 設定温度: 500°C



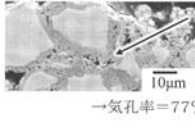
(b) Ti-50at%Al, 設定温度: 550°C



(c) Ti-50at%Al, 設定温度: 600°C

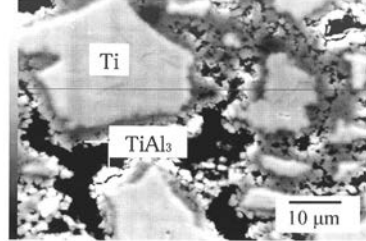


(d) Ti-50at%Al, 設定温度: 650°C

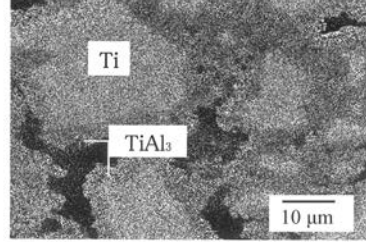


【 図 1 2 】

(a) Ti-50at%Al, 設定温度: 650°C

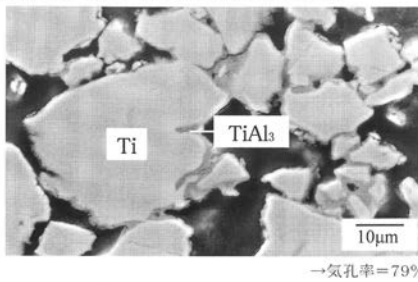


(b) Ti-50at%Al, 設定温度: 650°C

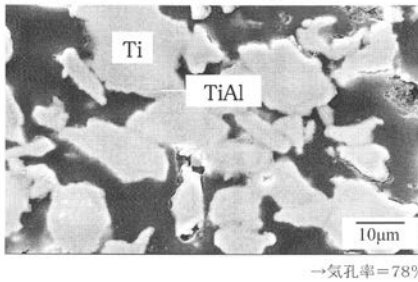


【 図 1 3 】

(a) 保持時間: 0h (Ti-20at%Al, 設定温度: 600°C)

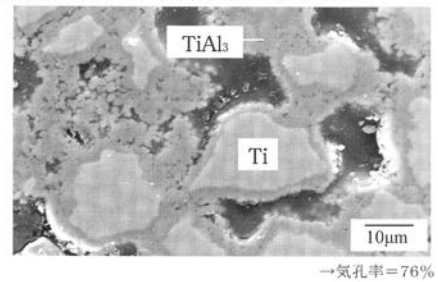


(b) 保持時間: 1h (Ti-20at%Al, 設定温度: 600°C)

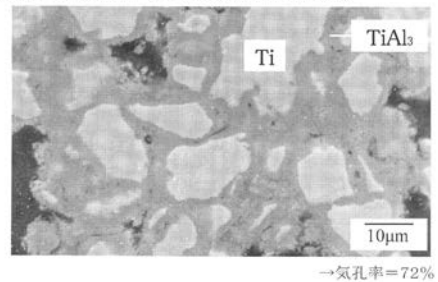


【 図 1 4 】

(a) 压力: 1.8MPa (Ti-50at%Al, 設定温度: 600°C)

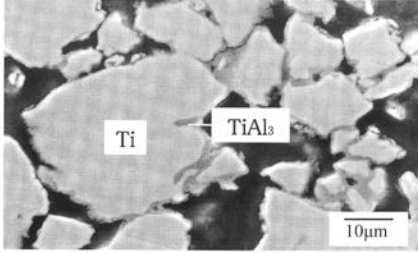


(b) 压力: 10MPa (Ti-50at%Al, 設定温度: 600°C)



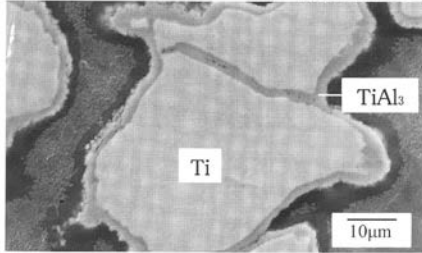
【 図 1 5 】

(a)Ti粉末の粒径:<45 μ m(Ti-20at%Al, 設定温度:600℃)



→気孔率=79%

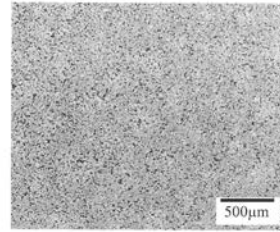
(b)Ti粉末の粒径:<150 μ m(Ti-20at%Al, 設定温度:600℃)



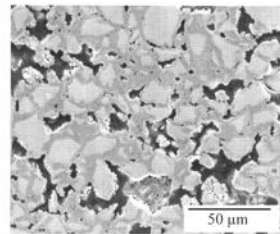
→気孔率=78%

【 図 1 6 】

NaCl粉末の体積比:0vol%(Ti-50at%Al, 設定温度:600℃)



低倍率

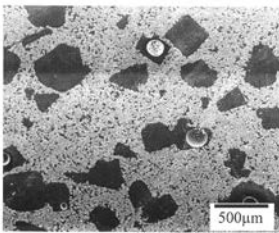


高倍率

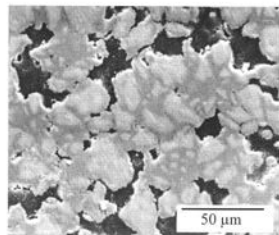
→気孔率=23.1%

【 図 1 7 】

NaCl粉末の体積比:40vol%(Ti-50at%Al, 設定温度:600℃)



低倍率

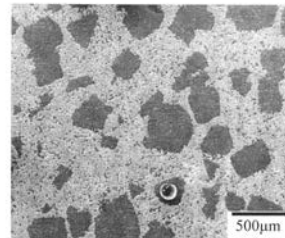


高倍率

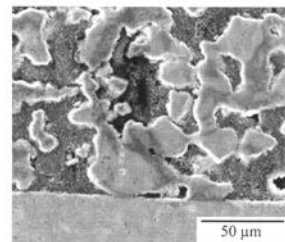
→気孔率=51.5%

【 図 1 8 】

NaCl粉末の体積比:50vol%(Ti-50at%Al, 設定温度:600℃)



低倍率

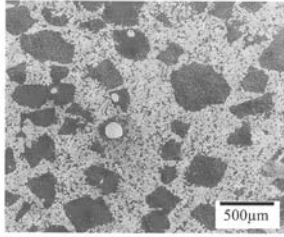


高倍率

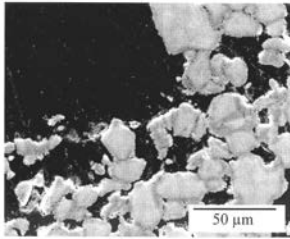
→気孔率=60.0%

【 図 1 9 】

NaCl粉末の体積比:60vol%(Ti-50at%Al、設定温度:600℃)



低倍率

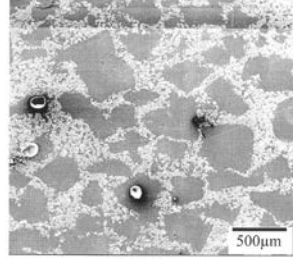


高倍率

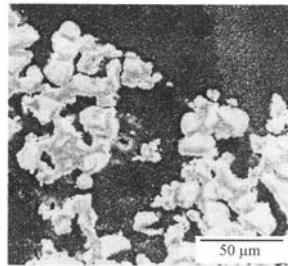
→気孔率=64.0%

【 図 2 0 】

NaCl粉末の体積比:70vol%(Ti-50at%Al、設定温度:600℃)



低倍率



高倍率

→気孔率=70.6%