

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年8月4日(04.08.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/092909 A1

- (51) 国際特許分類:
C23F 4/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/068761
- (22) 国際出願日: 2010年10月22日(22.10.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-016322 2010年1月28日(28.01.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加藤 秀実 (KATO Hidemi) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 和田 武 (WADA Takeshi) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 湯蓋 邦夫 (YUBUTA Kunio) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 井上

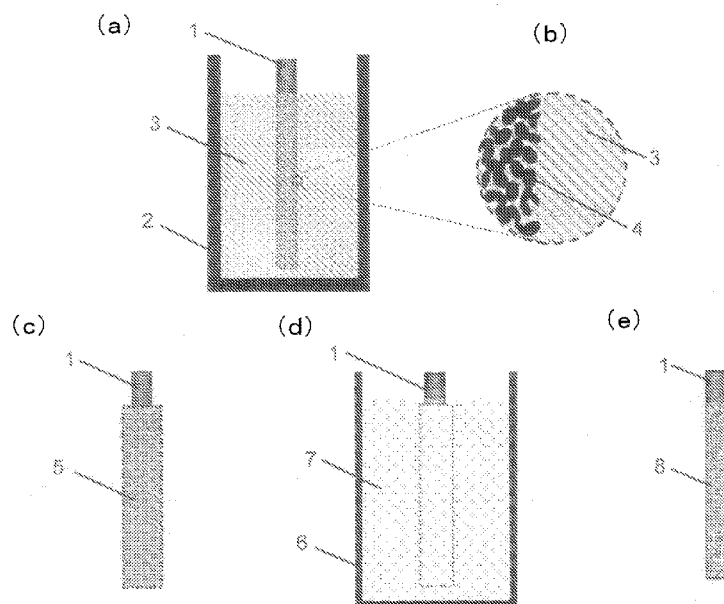
- (74) 代理人: 須田 篤, 外 (SUDA Atsushi et al.); 〒9800012 宮城県仙台市青葉区錦町一丁目2番10-605号 Miyagi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, 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.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: METAL MEMBER MANUFACTURING METHOD, AND METAL MEMBER

(54) 発明の名称: 金属部材の製造方法および金属部材

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a metal member manufacturing method capable of easily producing a base metal-material porous body having nanometer-dimension pores; also disclosed is the metal member. A metal material (1) comprises a compound, an alloy, or a nonequilibrium alloy containing simultaneously a second component and a third component having a positive and negative heat of mixing, respectively, relative to a first component and having a higher melting point than the solidifying point of the metal bath comprising the first component. The metal material (1) is immersed in a molten metal bath (3) comprising the first component, and is controlled so as to have a temperature lower than the lowest liquidus temperature over the range of compositional variation in which the amount of the third component is decreased from the composition of the metal material (1) until becoming the composition of the second component; thereby, the third component is selectively eluted in the molten metal bath (3). After the metal material (1) has

been retrieved from the molten metal bath (3), the peripherally attached first component and third component admixed bodies (5) are removed by means of an acid or alkaline solution (7) capable of selectively eluting only said attached admixed bodies (5).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2011/092909 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

規則 4.17 に規定する申立て:

- 発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

【課題】 ナノメートル寸法の微小気孔を有する卑な金属材料の多孔質体を容易に製造することができる金属部材の製造方法および金属部材を提供する。 【解決手段】 第 1 の成分に対してそれぞれ正および負の混合熱を有する第 2 の成分および第 3 の成分を同時に含有し、かつ、第 1 の成分からなる金属浴の凝固点よりも高い融点を有する化合物、合金または非平衡合金から成る金属材料 1 を、この金属材料 1 から第 3 の成分が減少し、第 2 の成分に至るまでの組成変動範囲内における液相線温度の最小値より低い温度に制御された第 1 の成分からなる金属溶融浴 3 に浸すことにより、第 3 の成分を選択的に金属溶融浴 3 内に溶出させる。金属溶融浴 3 から引き上げた後、周囲に付着した第 1 の成分および第 3 の成分の付着混和体 5 のみを選択的に溶出可能な酸またはアルカリ水溶液 7 により、付着混和体 5 を除去する。

明 細 書

発明の名称： 金属部材の製造方法および金属部材

技術分野

[0001] 本発明は、表面または全体に微小気孔を有する金属部材の製造方法および金属部材に関する。

背景技術

[0002] 多孔質化による金属材料の高付加価値化の試みが、半世紀以上前から行われている。多孔質金属は、超軽量材料、高比剛性材料、エネルギー吸収材料、振動吸収材料、防音材料、断熱材料、電極材料、フィルター材料、生体医療材料、熱交換器材料および含油軸受け材料など、極めて広い応用展開が期待され、環境・エネルギー・高齢化への有力対応材料としてのポテンシャルも高い。

[0003] この中で、気孔サイズが $1\mu\text{m}$ より小さく、ナノメートル寸法の微小気孔を有する多孔質金属材料は、バルク金属体に比較して桁違いに大きな比表面積を有するため、触媒特性、電極特性、ガス貯蔵特性、センシング特性において、従来材料では得られない高機能性を発揮することが大いに期待されている。多孔質金属を作製する従来技術には、発泡溶融法、ガス膨張法、プリカーサ法、燃焼合成法、塗布法やスプレー法などが挙げられるが、これらの方法によって作製される気孔は、数十 μm 以上のサイズを有し、これより微小化することは容易には出来ない。従って、ナノメートル寸法に制御された気孔を有する多孔質金属は、主に、次に示す脱成分腐食法によって作製されてきた。

[0004] 脱成分腐食法は、標準電極電位がそれぞれ負および正である卑および貴な金属を主成分とした複合相を有することを特徴とする合金または化合物内から、卑な金属を主成分とする相のみを、常温において酸またはアルカリ水溶液内に溶出して除去し、残存した貴な金属を主成分とする相の多孔質体を製造する方法である（例えば、特許文献1参照）。

[0005] また、近年、生体医療材料としての金属材料も注目されている。医療分野では、医療技術の発達による益々の超高年齢社会化とは裏腹に、老化に伴う諸器官機能低下や損失による生活障害が今後ますます深刻化し、これらの機能再建が極めて重要な課題となっている。この有力な解決手段として、セラミックス、高分子や金属材料を用いた医療用デバイスの開発が行われてきた。これは、例えば、人工関節や骨固定材などの整形外科用デバイス、埋め込み型人工心臓や血管内ステントなどの循環器外科・内科用デバイス、人工内耳や中耳などの耳鼻科用デバイス、インプラントや矯正ワイヤーなどの歯科用デバイス、カテーテルや手術用器具などの一般外科用デバイスに大別される。

[0006] 金属材料は、成形加工性、超弾性、形状記憶性などの諸特性において優れており、また、セラミックスや高分子と比して、強度および靱性に優れている。このため、セラミックスや高分子で代替することができない体内埋込型デバイスの約80%は、金属材料を用いて開発されている。例えば、オーステナイト系ステンレスのSUS316Lステンレス鋼、Ti-6Al-4V ELI、Co-Cr合金、Ti-6Al-4Nb、ニッケルフリーステンレス鋼、および、ニチノール（48.5~51.5原子%をニッケルとしたTi-Ni系形状記憶合金）などが、その代表的医療デバイス用金属材料として現在、広く認知され使用されている。

[0007] 医療用デバイスとしての金属材料は、強度や靱性の観点から高い有効性を持つが、同時に克服すべき欠点を有している。一般に、金属材料は、生体組織と接触したとき、腐食によってイオン化して溶出し、毒性を示す危険性があるため、医療用デバイスとして使用する場合には、高い耐食性が必須となる。アレルギーの原因（アレルゲン）となる代表的な金属元素として、ニッケル、水銀、コバルト、パラジウム、クロムなどが挙げられ、特にニッケルによるアレルギーは深刻である。また、ニッケルは、発がん性物質としても注目されており、各国で溶出基準を定めて対策を強化している。これを受けて、医療用金属材料デバイスには、ニッケルを含まない合金設計を大前提と

して新たな合金開発が行われているが、この成分上の制約は合金開発にとって大きな障害となって立ちはだかっているのが現状である。

- [0008] この問題を解決する方法として、種々の電解水溶液を用いて、ニッケル含有合金の表面からニッケルを溶出させることにより、ニッケル濃度を低減させたチタン酸化物を主成分とする被膜を形成し、生体中へのニッケルイオン溶出を抑制する表面改質方法がある（特許文献2または3参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特表2008-509742号公報
特許文献2：国際公開第2007/018189号
特許文献3：特開2007-6941号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 特許文献1に記載の脱成分腐食法では、金や白金などの貴な金属材料のナノスケール多孔質化に成功例が報告されているものの、卑な金属材料のナノスケール多孔質化を行うことは原理上不可能であり、従ってその成功例は報告されていない。このため、優れた機械的性質や機能特性を有するTi、Zr、Ni、Cr、Mo、W等は、標準電極電位が負であるために、脱成分腐食法によってはナノメートル寸法の気孔を有する多孔質体に製造することができないという課題があった。
- [0011] また、特許文献2および3に記載の表面改質方法では、表面から数百ナノメートルの厚さにおけるニッケル濃度の低減には成功しているものの、同時に形成された表面酸化皮膜のチタン酸化物は一般に脆く、かつ、その弾性限ひずみが基部である金属材料と比較して小さくなっている。このため、基部の変形に伴って表面酸化被膜が裂損し、露出した基部からアレルギーとなるニッケルイオンが溶出する危険性があり、生体親和性に難があるという課題があった。

[0012] 本発明は、このような課題に着目してなされたもので、ナノメートル寸法の微小気孔を有する卑な金属材料の多孔質体を容易に製造することができる金属部材の製造方法および金属部材を提供することを目的としている。また、材料全体としての機械的特性を損なうことなく、ニッケルイオンの溶出を抑制可能な生体親和性に優れた金属部材を得ることができる金属部材の製造方法および金属部材を提供することも目的としている。

課題を解決するための手段

[0013] 上記目的を達成するために、本発明に係る金属部材の製造方法は、第1の成分に対してそれぞれ正および負の混合熱を有する第2の成分および第3の成分を同時に含有し、かつ、前記第1の成分からなる金属浴の凝固点よりも高い融点を有する化合物、合金または非平衡合金から成る金属材料を、この金属材料から前記第3の成分が減少し、前記第2の成分に至るまでの組成変動範囲内における液相線温度の最小値よりも低い温度に制御された前記金属浴に浸すことにより、前記第3の成分を選択的に前記金属浴内に溶出させて、微小間隙を有する金属部材を得ることを、特徴とする。

[0014] 本発明に係る金属部材の製造方法は、化合物、合金または非平衡合金から成る金属材料を金属浴に浸すことにより、金属浴成分との混合熱に依存して、金属材料から第3の成分が選択されて金属浴へ溶出し、かつ、残存する成分が微小間隙を自己組織形成しながら濃化する性質に注目した冶金学的手法によるものである。このため、本発明に係る金属部材の製造方法によれば、形成された微小間隙に付着した物質を除去することにより、ナノメートル寸法の微小気孔を有する金属部材を、卑なる諸金属材料においても容易に製造することができる。なお、本発明では、金属成分として、錫、炭素、珪素、ホウ素、ゲルマニウムなどの半金属元素をも含むものとする。また、第1、第2および第3の成分は、それぞれ単種純元素によるとは限らず、複数種元素によって構成されていてもよい。

[0015] 本発明に係る金属部材の製造方法では、まず、第2の成分および第3の成分を同時に含有する化合物、合金または非平衡合金から成る金属材料を作製

する。次に、第2の成分および第3の成分とそれぞれ正および負の混合熱を有し、かつ、金属材料および第2の成分よりも融点が高い第1の成分を選択する。第1の成分を、その融点以上かつ金属材料から第3の成分が減少し、第2の成分に至るまでの組成変動範囲内における液相線温度の最小値より低い温度まで加熱して、金属浴を作製する。

[0016] その第1の成分から成る金属浴に、第2の成分および第3の成分を含む金属材料を浸す。この過程において、金属材料中の第3の成分は、第1の成分と負の混合熱を有するため、金属浴に溶出する。これと同時に、第2の成分は、第1の成分と正の混合熱を有するため、金属浴には溶出せずに金属材料表面に残存し、同様に残存した他の第2の成分と結合を繰り返して、ナノメートル寸法を有する粒子を形成する。これらの粒子が部分的に結合することによってナノメートル寸法の間隙を自己組織形成する。また、この過程における金属浴の温度や、金属材料の浸漬時間を変化させることによって、製造される多孔質組織の間隙サイズや間隙率を変化させることができる。

[0017] 本発明に係る金属部材の製造方法は、前記金属浴から引き上げた後、酸またはアルカリ水溶液により、周囲または前記微小間隙の内部に付着した、前記第1の成分および前記第3の成分を含む付着混和体のみを選択的に溶出して除去することが好ましい。この場合、第2の成分を溶出させず付着混和体のみを選択的に溶出することのできる酸またはアルカリ水溶液を使用することにより、第2の成分を主成分とし、付着混和体が除去された、ナノメートル寸法の微小気孔を備えた金属部材を製造することができる。なお、除去される付着混和体は、例えば、製造される金属部材の周囲に付着したり、微小間隙の内部に一部付着したり、微小間隙の内部に充填されたりしている。

[0018] 本発明に係る金属部材の製造方法で、前記第1の成分がMg、Ca、Bi、希土類金属元素、もしくは、これらのいずれか一つを主成分とする合金または化合物である混和体から成り、前記第2の成分がTi、Zr、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Fe、Snのいずれか一つ、もしくは、その複数を含む合金または化合物である混和固体から成り、前記第3の成分がCu、Ni

、C o、F e、C aのいずれか一つ、もしくは、その複数を含む混和固体から成ることが好ましい。

[0019] 本発明に係る金属部材の製造方法は、前記金属材料を前記金属浴に浸すことにより、前記金属材料の表層から前記第3の成分を選択的に前記金属浴内に溶出させて、微小間隙を有する表面改質層を備えた金属部材を得てもよい。この場合、表面改質層のみにナノメートル寸法の微小気孔を有する金属部材を製造することができる。

[0020] 本発明に係る金属部材の製造方法で、前記第3の成分がN iから成り、前記金属材料がN i含有合金から成ってもよい。この場合、金属浴にニッケル(N i)が溶出し、残存した第2の成分が濃化して形成された微小気孔を備えたニッケルフリーの金属部材を製造することができる。ここで、ニッケルフリーとは、材料中のニッケル原子%濃度が1.0%以下のことをいう。金属材料の表層のみからニッケルを溶出させる場合には、ニッケルフリーの表面改質層を有するニッケル合金部材を製造することができる。また、この場合、ニッケルフリーの表面改質層にのみ微小気孔が形成され、表面改質層より内部には機械的性質や機能特性に優れたニッケル含有合金がそのまま残る。このため、得られた金属部材は、材料全体としての機械的特性を損なうことなく、表層からのニッケルイオンの溶出を抑制することができ、生体親和性に優れる。なお、ニッケル含有合金を金属浴に浸漬する時間は、表面改質層の厚さが拡大して材料全体としての機械的性質上の利点が損なわれないように調節する必要がある。

[0021] 本発明に係る金属部材の製造方法で、前記金属材料が、N iを含有しT iを主成分とする合金、N iを含有するステンレス鋼、または、N iを含有しC oおよびC rを主成分とする合金から成ってもよい。この場合、金属材料は、例えば、ニチノール(T i-N i系形状記憶合金)、オーステナイト系ステンレスのS U S 3 1 6 Lステンレス鋼等のニッケルを含むステンレス合金、A S T M-F 9 0、F 5 6 2、F 1 0 5 8等のニッケルを含むC o-C r系合金から成る。

[0022] 本発明に係る金属部材は、本発明に係る金属部材の製造方法により製造されることを、特徴とする。

本発明に係る金属部材は、ナノメートル寸法の微小気孔を有する。金属材料の表層のみからニッケルを溶出させたニッケル含有合金から成る場合、材料全体としての機械的性質上の利点を損なうことなく、ニッケルイオンの溶出を抑制することができ、生体親和性に優れる。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、ナノメートル寸法の微小気孔を有する卑な金属材料の多孔質体を容易に製造することができる金属部材の製造方法および金属部材を提供することができる。また、材料全体としての機械的性質上の利点を損なうことなく、ニッケルイオンの溶出を抑制可能な生体親和性に優れた金属部材を得ることができる金属部材の製造方法および金属部材を提供することもできる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の第1の実施の形態の金属部材の製造方法の、(a)金属溶融浴中に金属材料を浸す工程を示す側面図、(b)その一部を拡大した側面図、(c)金属溶融浴から引き上げた金属材料を示す側面図、(d)酸またはアルカリ水溶液に金属材料を浸す工程を示す側面図、(e)製造された金属部材を示す側面図である。

[図2]本発明の第1の実施の形態の金属部材の製造方法により製造されたチタン-ジルコニウム多孔質成形金属部材の顕微鏡写真である。

[図3]図2に示すチタン-ジルコニウム多孔質成形金属部材の、金属材料に含有された銅原子比と製造された金属部材の気孔率との関係を示すグラフである。

[図4]本発明の第2の実施の形態の金属部材の製造方法の、(a)金属溶融浴中に金属材料を浸す工程を示す側面図、(b)その一部を拡大した側面図、(c)金属溶融浴から引き上げた金属材料を示す側面図、(d)酸またはアルカリ水溶液に金属材料を浸す工程を示す側面図、(e)製造された金属部

材を示す側面図、(f) 製造された金属部材を示す(e)中の破線位置での拡大断面図である。

[図5]本発明の第2の実施の形態の金属部材の製造方法により製造された、チタン表面改質層を備えたニチノールワイヤー金属部材の切断面の顕微鏡写真である。

[図6]金属溶融浴としてMg-Yb合金成分を用いた場合の、本発明の第2の実施の形態の金属部材の製造方法により製造されたチタン表面改質層を有するニチノール金属部材の、金属溶融浴に含有されるイッテルビウム原子比とチタン表面改質層の厚さとの関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、図面に基づき、本発明の実施の形態について説明する。

図1乃至図3は、本発明の第1の実施の形態の金属部材の製造方法および金属部材を示している。

まず、第1の成分としてマグネシウム、第2の成分としてチタン、および第3の成分として銅を用いて、微小気孔を備えるチタン部材を製造することを例にして、本発明の実施の形態について説明する。この場合、Miedemaのモデルを用いた計算により、マグネシウムとチタン間、チタンと銅間、および、マグネシウムと銅の間には、それぞれ、 16 kJ/mol 、 -9 kJ/mol 、および、 -3 kJ/mol の混合熱が発生する(日本金属学会欧文誌: 2005年46巻2818項参照)。従って、その符号の正負から、マグネシウムとチタンは相分離する一方で、チタンと銅、および、マグネシウムと銅は化合物や合金によって形成される混和体を形成する性質を有することがわかる。

[0026] はじめに、チタンと銅とを成分とする金属材料1を作製する。これを、図1(a)に示すように、坩堝2内において、金属材料1から銅が減少し、チタン成分に至るまでの組成変動範囲内における液相線温度の最小値よりも低い温度に調整されたマグネシウムを成分とする金属溶融浴(金属浴)3の中に浸す。このとき、金属材料1内の銅成分は、金属溶融浴3内に溶出を始め

るが、チタン成分は、金属材料 1 の表面に残存して、他の残存チタン成分と結合を繰り返しながら、図 1 (b) に示すように、ナノメートル寸法の粒状物 4 を自己組織形成する。この微小粒状物 4 同士が部分的に結合し合い、これらの中にナノメートル寸法の間隙を形成し、この間隙に銅成分が溶出したマグネシウム成分が充填される。

[0027] 上記の処理を行った金属材料 1 を金属溶融浴 3 から引き上げて室温まで冷却する。図 1 (c) に示すように、金属溶融浴 3 に浸されていた部分の金属材料 1 の内部、および、周囲には、銅とマグネシウムの付着混和体 5 が付着している。この金属材料 1 の付着混和体 5 部分を、図 1 (d) に示すように、容器 6 の中の酸またはアルカリ水溶液 7 に浸すことによって、付着混和体 5 のみを酸またはアルカリ水溶液 7 の中に溶出させて除去する。その後、これを酸またはアルカリ水溶液 7 から引き上げて大気中で乾燥させることにより、図 1 (e) に示すように、ナノメートル寸法の微小気孔を備えるチタン成形金属部材 8 を製造することができる。

次に、本発明の第 1 の実施の形態の実施例を示す。

実施例 1

[0028] 純アルゴンガス雰囲気中、アーク溶解法により、Cu : Ti : Zr 原子比が 70 : 15 : 15 となる組成を有する $Cu_{70}Ti_{15}Zr_{15}$ 約 30 g を作製した。この母合金を機械的に粉碎した後、内径 7 mm、長さ 70 mm の石英製ノズルに 5 g 程度挿入し、純アルゴンガス雰囲気中、銅鑄型鑄造法を用いて、直径 1 mm、長さ 50 mm 程度の丸棒状金属材料 1 を作製した。

[0029] 次に、純マグネシウム 10 g を内径 30 mm、深さ 50 mm の黒鉛製坩堝 2 に挿入し、純アルゴンガス雰囲気中で高周波溶解し、液温を 700°C に保持するように出力を調整して金属溶融浴 3 を作製する。この温度は、 $Cu_{70}Ti_{15}Zr_{15}$ 合金から銅成分が減少し、 $Ti_{50}Zr_{50}$ 成分に至るまでの組成変動範囲内における液相線温度の最小値 900°C より低い温度に調節されなければならない。丸棒状金属材料 1 を、モリブデン製ワイヤーを用いて吊り下げ、マグネシウム金属溶融浴 3 に 1 秒程度浸したのちに、アルゴンガス中

に引き上げて冷却した。この間、丸棒状金属材料 1 中の銅元素は、マグネシウム金属溶融浴 3 中に溶出し、残存したチタンとジルコニウム同士が結合を繰り返して粒径約 500 nm の合金微小粒状物 4 を形成し、これらが部分的に結合することによって発生する空隙に、銅の溶出したマグネシウム成分による付着混和体 5 が充填される。

[0030] マグネシウム金属溶融浴 3 より引き上げて冷却した丸棒状金属材料 1 内の付着混和体 5 部分を、ビーカー容器 6 中の 0.1 モル濃度に調節した硝酸水溶液 7 中に室温で 30 分入れて処理し、マグネシウム、銅成分による付着混和体 5 を溶出させて除去した後、大気中に引き上げて乾燥を施した。

[0031] この結果、図 2 に示すように、ナノメートル寸法を有する微小気孔を備えた $Ti_{50}Zr_{50}$ 成形金属部材 8 が製造された。切断面の画像解析により、気孔率が約 40% であり、チタン-ジルコニウム相表面積のチタン-ジルコニウム相体積に対する比で定義される比表面積が約 $2.4 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ であることが算出された。

[0032] 金属材料 1 におけるチタン、ジルコニウム、および、銅の原子比を変化させることによって、製造されるチタン-ジルコニウム多孔質成形金属部材 8 の気孔率と比表面積とを制御することができる。金属材料 1 の銅原子比に対する製造チタン-ジルコニウム多孔質成形金属部材 8 の気孔率の関係を、図 3 に示す。

[0033] 図 3 に示すように、マグネシウム金属溶融浴 3 中に溶出することになる銅原子比が大きい程、製造される多孔質成形金属部材 8 の気孔率が大きくなることがわかる。

実施例 2

[0034] 純アルゴンガス雰囲気中、アーク溶解法により $Cu : Ti : Ag$ 原子比が 50 : 30 : 20 となる組成を有する $Cu_{50}Ti_{30}Ag_{20}$ 約 30 g を作製した。この母合金を機械的に粉碎した後、内径 7 mm、長さ 70 mm の石英製ノズルに 5 g 程度挿入し、純アルゴンガス雰囲気中、銅鑄型鑄造法を用いて、直径 1 mm、長さ 50 mm 程度の丸棒状金属材料 1 を作製した。

[0035] 次に、純マグネシウム10gを内径30mm、深さ50mmの黒鉛製坩堝2に挿入し、純アルゴンガス雰囲気中で高周波溶解し、液温を700℃に保持するように出力を調整してマグネシウム金属溶融浴3を作製した。この温度は、 $Cu_{50}Ti_{30}Ag_{20}$ から銅および銀成分が減少し、チタン成分に至るまでの組成変動範囲内における液相線温度の最小値約950℃よりも低い温度に調節されなければならない。丸棒状金属材料1を、モリブデン製ワイヤを用いて吊り下げ、マグネシウム金属溶融浴3に1秒程度浸したのちに、アルゴンガス中に引き上げて冷却した。この間、丸棒状金属材料1の中の銅および銀元素は、マグネシウム金属溶融浴3の中に溶出し、残存したチタン同士が結合を繰り返して粒径約400nmの微小粒状物4を形成し、これらが部分的に結合することによって発生する空隙に、銅および銀の溶出したマグネシウム成分による付着混和体5が充填される。

[0036] マグネシウム金属溶融浴3より引き上げて冷却した金属材料1を、0.1モル濃度に調節した硝酸水溶液7の中に室温で30分入れて処理し、マグネシウム、銅、銀成分による付着混和体5を溶出させて除去した後、大気中に引き上げて乾燥を施した。

[0037] この結果、ナノメートル寸法を有する微小気孔を備えたチタン成形金属部材8が製造された。切断面の画像解析により、気孔率が約43%であり、チタン相表面積のチタン相体積に対する比で定義される比表面積が約 $2.1 \times 10^7 m^2/m^3$ であることが算出された。

実施例 3

[0038] 純アルゴンガス雰囲気中、アーク溶解法によりCu:Ti原子比が7:3となる組成を有する $Cu_{70}Ti_{30}$ 約30gを作製した。この母合金を機械的に粉砕した後、内径7mm、長さ70mmの石英製ノズルに5g程度挿入し、純アルゴンガス雰囲気中、銅鑄型鑄造法を用いて、直径1mm、長さ50mm程度の丸棒状金属材料1を作製した。

[0039] 次に、純マグネシウム約10gを内径30mm、深さ50mmの黒鉛製坩堝2に挿入し、純アルゴンガス雰囲気中で高周波溶解し、液温を700℃に

保持するように出力を調整してマグネシウム金属溶融浴3を作製した。この温度は、 $\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$ 合金から銅成分が減少し、チタン成分に至るまでの組成変動範囲内における液相線温度の最小値 868°C より低い温度に調節されなければならない。丸棒状金属材料1を、モリブデン製ワイヤーを用いて吊り下げ、マグネシウム金属溶融浴3に1秒程度浸したのちに、アルゴンガス中に引き上げて冷却した。この間、丸棒状金属材料1の中の銅元素は、マグネシウム金属溶融浴3の中に溶出し、残存したチタン同士が結合を繰り返して粒径約 400nm の微小粒状物4を形成し、これらが部分的に結合することによって発生する隙間に、銅の溶出したマグネシウム成分による付着混和体5が充填される。

[0040] マグネシウム金属溶融浴3より引き上げて冷却した丸棒状金属材料1内の付着混和体5部分を、ビーカー容器6の中の 0.1 モル濃度に調節した硝酸水溶液7の中に室温で30分入れて処理し、マグネシウムと銅成分による付着混和体5を溶出させて除去した後、大気中に引き上げて乾燥を施した。

[0041] この結果、ナノメートル寸法を有する微小気孔を備えたチタン成型金属部材8が製造された。切断面の画像解析により、気孔率が約 47% であり、チタン相表面積のチタン相体積に対する比で定義される比表面積が約 $2.4 \times 10^7 \text{m}^2/\text{m}^3$ であることが算出された。

実施例 4

[0042] 純アルゴンガス雰囲気中、アーク溶解法により $\text{Cr}:\text{Co}$ 原子比が $3:7$ となる組成を有する $\text{Cr}_{30}\text{Co}_{70}$ 約 30g を作製した。この母合金を機械的に粉碎した後、内径 7mm 、長さ 70mm の石英製ノズルに 6g 程度挿入し、純アルゴンガス雰囲気中、銅鑄型鑄造法を用いて、直径 1mm 、長さ 50mm 程度の丸棒状金属材料1を作製した。

[0043] 次に、純セリウム 15g を内径 30mm 、深さ 50mm の黒鉛製坩堝2に挿入し、純アルゴンガス雰囲気中で高周波溶解し、液温を 900°C に保持するように出力を調整してセリウム金属溶融浴3を作製した。この温度は、 $\text{Cr}_{30}\text{Co}_{70}$ 合金からコバルト成分が減少し、クロム成分に至るまでの組成変

動範囲内における液相線温度の最小値 1395°C より低い温度に調節されなければならない。丸棒状金属材料 1 を、モリブデン製ワイヤーを用いて吊り下げ、セリウム金属溶融浴 3 に 1 秒程度浸したのちに、アルゴンガス中に引き上げて冷却した。この間、丸棒状金属材料 1 の中のコバルト元素は、セリウム金属溶融浴 3 の中に溶出し、残存したクロム同士が結合を繰り返して粒径約 700nm の微小粒状物 4 を形成し、これらの粒状物 4 が部分結合することによって発生する隙間に、コバルトの溶出したセリウム成分による付着混和体 5 が充填される。

[0044] セリウム金属溶融浴 3 より引き上げて冷却した丸棒状金属材料 1 内の付着混和体 5 部分を、ビーカー容器 6 の中の 0.1 モル濃度に調節した硝酸水溶液 7 の中に室温で 30 分入れて処理し、セリウムとコバルト成分による付着混和体 5 を溶出させて除去した後、大気中に引き上げて乾燥を施した。

[0045] この結果、ナノメートル寸法を有する微小気孔を備えたクロム多孔質成形金属部材 8 が製造された。切断面の画像解析により、気孔率が約 35% であり、クロム相表面積のクロム相体積に対する比で定義される比表面積が約 $2.0 \times 10^7\text{m}^2/\text{m}^3$ であることが算出された。

実施例 5

[0046] 純アルゴンガス雰囲気中、アーク溶解法により $\text{Zr}:\text{Cu}$ 原子比が $3:7$ となる組成を有する $\text{Zr}_{30}\text{Cu}_{70}$ 約 30g を作製した。この母合金を機械的に粉碎した後、内径 7mm 、長さ 70mm の石英製ノズルに 5g 程度挿入し、純アルゴンガス雰囲気中、銅鑄型鑄造法を用いて、直径 1mm 、長さ 50mm 程度の丸棒状金属材料 1 を作製した。

[0047] 次に、純セリウム約 15g を内径 30mm 、深さ 50mm の黒鉛製坩堝 2 に挿入し、純アルゴンガス雰囲気中で高周波溶解し、液温を 830°C に保持するように出力を調整してセリウム金属溶融浴 3 を作製した。この温度は、 $\text{Zr}_{30}\text{Cu}_{70}$ 合金から銅成分が減少し、ジルコニウム成分に至るまでの組成変動範囲内における液相線温度の最小値 891°C より低い温度に調節されなければならない。金属材料 1 を、モリブデン製ワイヤーを用いて吊り下げ、

セリウム金属溶融浴 3 に 1 秒程度浸したのちに、アルゴンガス中に引き上げて冷却した。この間、丸棒状金属材料 1 中の銅元素は、セリウム金属溶融浴 3 の中に溶出し、残存したジルコニウム同士が結合を繰り返して粒径約 600 nm の微小粒状物 4 を形成し、これらの粒状物 4 が部分結合することによって発生する空隙に、銅の溶出したセリウム成分による付着混和体 5 が充填される。

[0048] セリウム金属溶融浴 3 より引き上げて冷却した丸棒状金属材料 1 内の付着混和体 5 部分を、ビーカー容器 6 中の 0.1 モル濃度に調節した硝酸水溶液 7 中に室温で 30 分入れて処理し、セリウムと銅成分による付着混和体 5 を溶出させて除去した後、大気中に引き上げて乾燥を施した。

[0049] この結果、ナノメートル寸法を有する微小気孔を備えたジルコニウム多孔質成形金属部材 8 が製造された。切断面の画像解析により、気孔率が約 36% であり、ジルコニウム相表面積のジルコニウム相体積に対する比で定義される比表面積が約 $2.0 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ であることが算出された。

実施例 6

[0050] 純アルゴンガス雰囲気中、アーク溶解法により Mo : Ni 原子比が 30 : 70 となる組成を有する $\text{Mo}_{30}\text{Ni}_{70}$ 約 30 g を作製した。この母合金から、純アルゴンガス雰囲気中、銅鑄型鑄造法を用いて、直径 1 mm、長さ 50 mm 程度の丸棒状金属材料 1 を作製した。

[0051] 次に、純セリウム 15 g を内径 30 mm、深さ 50 mm の黒鉛製坩堝 2 に挿入し、純アルゴンガス雰囲気中で高周波溶解し、液温を 1100°C に保持するように出力を調整してセリウム金属溶融浴 3 を作製した。この温度は、 $\text{Mo}_{30}\text{Ni}_{70}$ 合金からニッケル成分が減少し、モリブデン成分に至るまでの組成変動範囲内における液相線温度の最小値 1312°C より低い温度に調節されなければならない。丸棒状金属材料 1 を、モリブデン製ワイヤーを用いて吊り下げ、セリウム金属溶融浴 3 に 1 秒程度浸したのちに、アルゴンガス中に引き上げて冷却した。この間、金属材料 1 中のニッケル元素は、セリウム金属溶融浴 3 の中に溶出し、残存したモリブデン同士が結合を繰り返す

て粒径約700nmの微小粒状物4を形成し、これらの粒状物4が部分結合することによって発生する間隙に、ニッケルの溶出したセリウム成分による付着混和体5が充填される。

[0052] セリウム金属溶融浴3より引き上げて冷却した丸棒状金属材料1内の付着混和体5部分を、ビーカー容器6の中の0.1モル濃度に調節した硝酸水溶液7の中に室温で30分入れて処理し、セリウムとニッケル成分による付着混和体5を溶出させて除去した後、大気中に引き上げて乾燥を施した。

[0053] この結果、ナノメートル寸法を有する微小気孔を備えたモリブデン多孔質成形金属部材8が製造された。切断面の画像解析により、気孔率が40%であり、モリブデン相表面積のモリブデン相体積に対する比で定義される比表面積が約 $1.9 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ であることが算出された。

実施例 7

[0054] 純アルゴンガス雰囲気中、電子ビーム溶解法によりW:Ni原子比が30:70となる組成を有する $\text{Ni}_{70}\text{W}_{30}$ 約30gを作製した。この母合金から、純アルゴンガス雰囲気中、アーク溶解式傾角型銅鑄型鑄造法を用いて、直径1.5mm、長さ30mm程度の丸棒状金属材料1を作製した。

[0055] 次に、純セリウム15gを内径30mm、深さ50mmの黒鉛製坩堝2に挿入し、純アルゴンガス雰囲気中で高周波溶解し、液温を1600°Cに保持するように出力を調整してセリウム金属溶融浴3を作製した。この温度は、 $\text{W}_{30}\text{Ni}_{70}$ 合金からニッケル成分が減少し、タングステン成分に至るまでの組成変動範囲内における液相線温度の最小値約1850°Cより低い温度に調節されなければならない。丸棒状金属材料1を、モリブデン製ワイヤーを用いて吊り下げ、セリウム金属溶融浴3に1秒程度浸したのちに、アルゴンガス中に引き上げて冷却した。この間、丸棒状金属材料1の中のニッケル元素は、セリウム金属溶融浴3の中に溶出し、残存したタングステン同士が結合を繰り返して粒径約700nmの微小粒状物4を形成し、これらの粒状物4が部分結合することによって発生する間隙に、ニッケルの溶出したセリウム成分による付着混和体5が充填される。

- [0056] セリウム金属溶融浴 3 より引き上げて冷却した金属材料 1 の付着混和体 5 部分を、ビーカー容器 6 中の 0.1 モル濃度に調節した硝酸水溶液 7 の中に室温で 30 分入れて処理し、セリウムとニッケル成分による付着混和体 5 を溶出させて除去した後、大気中に引き上げて乾燥を施した。
- [0057] この結果、ナノメートル寸法を有する微小気孔を備えたタングステン多孔質成形金属部材 8 が製造された。切断面の画像解析により、気孔率が約 30% であり、タングステン相表面積のタングステン相体積に対する比で定義される比表面積が約 $2.1 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ であることが算出された。

実施例 8

- [0058] 純アルゴンガス雰囲気中、電子ビーム溶解法により Ta : Ni 原子比が 36 : 64 となる組成を有する $\text{Ta}_{36}\text{Ni}_{64}$ 約 30 g を作製した。この母合金を機械的に粉碎した後、内径 7 mm、長さ 70 mm の石英製ノズルに 7 g 程度挿入し、純アルゴンガス雰囲気中、銅鑄型鑄造法を用いて、直径 1 mm、長さ 50 mm 程度の丸棒状金属材料 1 を作製した。
- [0059] 次に、純セリウム 15 g を内径 30 mm、深さ 50 mm の黒鉛製坩堝 2 に挿入し、純アルゴンガス雰囲気中で高周波溶解し、液温を 900°C に保持するように出力を調整してセリウム金属溶融浴 3 を作製した。この温度は、 $\text{Ta}_{36}\text{Ni}_{64}$ 合金からニッケルが減少し、タンタル成分に至るまでの組成変動範囲内における液相線温度の最小値 1395°C より低い温度に調節されなければならない。丸棒状金属材料 1 を、モリブデン製ワイヤーを用いて吊り下げ、セリウム金属溶融浴 3 に 1 秒程度浸したのちに、アルゴンガス中に引き上げて冷却した。この間、丸棒状金属材料 1 中のニッケル元素は、セリウム金属溶融浴 3 の中に溶出し、残存したタンタル同士が結合を繰り返して粒径約 700 nm の微小粒状物 4 を形成し、これらの粒状物 4 が部分結合することによって発生する隙間に、ニッケルの溶出したセリウム成分による付着混和体 5 が充填される。
- [0060] セリウム金属溶融浴 3 より引き上げて冷却した丸棒状金属材料 1 内の付着混和体 5 部分を、ビーカー容器 6 中の 0.1 モル濃度に調節した硝酸水溶

液7の中に室温で30分入れて処理し、セリウムとニッケル成分による付着混和体5を溶出させて除去した後、大気中に引き上げて乾燥を施した。

[0061] この結果、ナノメートル寸法を有する微小気孔を備えたタンタル多孔質成形金属部材8が製造された。切断面の画像解析により、気孔率が約29%であり、タンタル相表面積のタンタル相体積に対する比で定義される比表面積が約 $1.8 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ であることが算出された。

実施例 9

[0062] 純アルゴンガス雰囲気中、アーク溶解法によりFe:Ti原子比が50:50となる組成を有する $\text{Fe}_{50}\text{Ti}_{50}$ 約30gを作製した。この母合金を機械的に粉碎した後、内径7mm、長さ70mmの石英製ノズルに7g程度挿入し、純アルゴンガス雰囲気中、銅鑄型鑄造法を用いて、直径1mm、長さ50mm程度の丸棒状金属材料1を作製した。

[0063] 次に、純サマリウム15gを内径30mm、深さ50mmの黒鉛製坩堝2に挿入し、純アルゴンガス雰囲気中で高周波溶解し、液温を 1080°C に保持するように出力を調整してサマリウム金属溶融浴3を作製した。この温度は、 $\text{Fe}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金から鉄成分が減少し、チタン成分に至るまでの組成変動範囲内における液相線温度の最小値約 1085°C より低い温度に調節されなければならない。丸棒状金属材料1を、モリブデン製ワイヤーを用いて吊り下げ、サマリウム金属溶融浴3に1秒程度浸したのちに、アルゴンガス中に引き上げて冷却した。この間、丸棒状金属材料1の中の鉄元素は、サマリウム金属溶融浴3の中に溶出し、残存したチタン同士が結合を繰り返して粒径約400nmの微小粒状物4を形成し、これらの粒状物4が部分結合することによって発生する空隙に、鉄の溶出したサマリウム成分による付着混和体5が充填される。

[0064] サマリウム金属溶融浴3より引き上げて冷却した丸棒状金属材料1内の付着混和体5部分を、ビーカー容器6の中の0.1モル濃度に調節した硝酸水溶液7の中に室温で30分入れて処理し、サマリウムと鉄成分による付着混和体5を溶出させて除去した後、大気中に引き上げて乾燥を施した。

[0065] この結果、ナノメートル寸法を有する微小気孔を備えたチタン多孔質成形金属部材 8 が製造された。切断面の画像解析により、気孔率が約 31% であり、チタン相表面積のチタン相体積に対する比で定義される比表面積が約 $2.2 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ であることが算出された。

実施例 10

[0066] 純アルゴンガス雰囲気中、アーク溶解法により Cu : Ti : Zr : Cr 原子比が 70 : 25.4 : 1.7 : 2.9 となる組成を有する $\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{25.4}\text{Zr}_{1.7}\text{Cr}_{2.9}$ 約 30 g を作製した。この母合金を機械的に粉碎した後、内径 7 mm、長さ 70 mm の石英製ノズルに 5 g 程度挿入し、純アルゴンガス雰囲気中、銅鑄型鑄造法を用いて、直径 1 mm、長さ 50 mm 程度の丸棒状金属材料 1 を作製した。

[0067] 次に、純マグネシウム 10 g を内径 30 mm、深さ 50 mm の黒鉛製坩堝 2 に挿入し、純アルゴンガス雰囲気中で高周波溶解し、液温を 800°C に保持するように出力を調整してマグネシウム金属溶融浴 3 を作製した。この温度は、 $\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{25.4}\text{Zr}_{1.7}\text{Cr}_{2.9}$ 合金から銅成分が減少し、 $\text{Ti}_{84.7}\text{Zr}_{5.6}\text{Cr}_{9.7}$ 成分に至るまでの組成変動範囲内における液相線温度の最小値約 868°C より低い温度に調節されなければならない。丸棒状金属材料 1 を、モリブデン製ワイヤーを用いて吊り下げ、マグネシウム金属溶融浴 3 に 60 秒程度浸したのちに、アルゴンガス中に引き上げて冷却した。この間、丸棒状金属材料 1 の中の銅元素は、マグネシウム金属溶融浴 3 の中に溶出し、残存したチタン、ジルコニウム、クロム同士が結合を繰り返して粒径約 500 nm の微小粒状物 4 を形成し、これらの粒状物 4 が部分結合することによって発生する空隙に、銅の溶出したマグネシウム成分による付着混和体 5 が充填される。

[0068] マグネシウム金属溶融浴 3 より引き上げて冷却した丸棒状金属材料 1 内の付着混和体 5 部分を、ビーカー容器 6 中の 0.1 モル濃度に調節した硝酸水溶液 7 の中に室温で 30 分入れて処理し、マグネシウムと銅成分による付着混和体 5 を溶出させて除去した後、大気中に引き上げて乾燥を施した。

[0069] この結果、ナノメートル寸法を有する微小気孔を備えた $Ti_{84.7}Zr_{5.6}Cr_{9.7}$ 合金多孔質成形金属部材 8 が製造された。エックス線回折法 (XRD) を用いた構造分析により、多孔質表面改質層 9 の結晶構造は体心立方 (bcc) 構造を有していることが確認された。切断面の画像解析により、気孔率が約 31% であり、チタン-ジルコニウム-クロム相表面積のチタン-ジルコニウム-クロム相体積に対する比で定義される比表面積が約 $2.2 \times 10^7 m^2/m^3$ であることが算出された。

実施例 11

[0070] 純アルゴンガス雰囲気中、アーク溶解法により $Ni : Fe : Cr$ 原子比が $70 : 23.4 : 6.6$ となる組成を有する $Ni_{70}Fe_{23.4}Cr_{6.6}$ 約 30 g を作製した。この母合金を機械的に粉砕した後、内径 7 mm、長さ 70 mm の石英製ノズルに 5 g 程度挿入し、純アルゴンガス雰囲気中、銅鑄型鑄造法を用いて、直径 1 mm、長さ 50 mm 程度の丸棒状金属材料 1 を作製した。

[0071] 次に、純マグネシウム 10 g を内径 30 mm、深さ 50 mm の黒鉛製坩堝 2 に挿入し、純アルゴンガス雰囲気中で高周波溶解し、液温を $900^\circ C$ に保持するように出力を調整してマグネシウム金属溶融浴 3 を作製した。この温度は、 $Ni_{70}Fe_{23.4}Cr_{6.6}$ 合金からニッケル成分が減少し、 $Fe_{78}Cr_{22}$ 成分に至るまでの組成変動範囲内における液相線温度の最小値約 $1430^\circ C$ より低い温度に調節されなければならない。丸棒状金属材料 1 を、モリブデン製ワイヤーを用いて吊り下げ、マグネシウム金属溶融浴 3 に 60 秒程度浸したのちに、アルゴンガス中に引き上げて冷却した。この間、丸棒状金属材料 1 中のニッケル元素は、マグネシウム金属溶融浴 3 中に溶出し、残存した鉄、クロム同士が結合を繰り返して粒径約 800 nm の微小粒状物 4 を形成し、これらの粒状物 4 が部分結合することによって発生する空隙に、ニッケルの溶出したマグネシウム成分による付着混和体 5 が充填される。

[0072] マグネシウム金属溶融浴 3 より引き上げて冷却した丸棒状金属材料 1 内の付着混和体 5 部分を、ビーカー容器 6 中の 0.1 モル濃度に調節した硝酸

水溶液 7 の中に室温で 30 分入れて処理し、マグネシウムとニッケル成分による付着混和体 5 を溶出させて除去した後、大気中に引き上げて乾燥を施した。

[0073] この結果、ナノメートル寸法を有する微小気孔を備えた $Fe_{78}Cr_{22}$ 合金多孔質成形金属部材 8 が製造された。切断面の画像解析により、気孔率が約 31% であり、鉄-クロム相表面積の鉄-クロム相体積に対する比で定義される比表面積が約 $2.2 \times 10^7 m^2/m^3$ であることが算出された。

[0074] 図 4 乃至図 6 は、本発明の第 2 の実施の形態の金属部材の製造方法および金属部材を示している。

まず、金属材料として、ニチノール（48.5～51.5 原子%ニッケルの Ti-Ni 系形状記憶合金）を使用し、第 1 の成分としてセリウム、第 2 の成分としてチタン、および第 3 の成分としてニッケルを用いて、表面層よりニッケルを溶出して除去し、かつ、残存チタンによる微小気孔を備える表面改質層を有するニチノール部材を製造することを例にして、本発明の第 2 の実施の形態について説明する。

[0075] ニチノールを用いる場合、Miedema のモデルを用いた計算により、セリウム-チタン間、チタン-ニッケル間、および、セリウム-ニッケル間には、それぞれ、 $+18 kJ/mol$ 、 $-35 kJ/mol$ 、および、 $-28 kJ/mol$ の混合熱が発生する（日本金属学会欧文誌：2005 年 46 巻 2818-2819 項参照）。従って、この符号の正負から、セリウムとチタンは相分離する一方で、チタンとニッケル、および、セリウムとニッケルは化合物や合金などの混和体を形成する性質を有することがわかる。

[0076] 図 4 (a) に示すように、ニチノールから成る金属材料 1 を、チタン製坩堝 2 内において、ニチノールからニッケルが減少し、チタン成分に至る組成変動範囲内における液相線温度の最小値より低い温度に調節されたセリウムを成分とする金属溶融浴（金属浴）3 の中に浸す。このとき、金属材料 1 の表面のニッケル成分は金属溶融浴 3 内に溶出を始めるが、チタン成分は、金属材料 1 の表面に残存して、他の残存チタン成分と結合を繰り返しながら、

図4 (b) に示すように、ナノからマイクロメートル寸法の粒状物4を自己組織形成する。この微小粒状物4同士が部分的に結合し合い、これらの間にナノからマイクロメートル寸法の間隙を形成し、この間隙にニッケル成分が溶出して混和したセリウム付着混和体5が充填される。

[0077] 上記の表面処理を行った金属材料1を金属溶融浴3から引き上げて室温まで冷却する。図4 (c) に示すように、金属溶融浴3に浸されていた金属材料1の表面および間隙に付着または充填している付着混和体5部分を、図4 (d) に示すように、ガラス製ビーカーから成る容器6の中の酸またはアルカリ水溶液7に浸すことによって、付着混和体5のみを酸またはアルカリ水溶液7の中に溶出させて除去する。その後、これを酸またはアルカリ水溶液7から引き上げて大気中で乾燥させることにより、図4 (e) および (f) に示すように、ナノからマイクロメートル寸法の微小気孔を備えるチタン表面改質層9を有するニチノール金属部材8を製造することができる。

次に、本発明の第2の実施の形態の実施例を示す。

実施例 12

[0078] 金属材料1として、直径330 μ m、長さ50mmのニチノール（51原子%をニッケルとしたTi-Ni系形状記憶合金）のワイヤーを準備する。次に、セリウム約50gを、内径50mm、深さ15mmのチタン製坩堝2に挿入し、純アルゴンガス雰囲気中で高周波溶解し、液温を850 $^{\circ}$ Cに保持するように出力を調整して金属溶融浴3を作製した。この温度は、ニチノールからニッケルが減少し、チタン成分に至るまでの組成変動範囲内における液相線温度の最小値約942 $^{\circ}$ Cよりも低い温度に調節されなければならない。

[0079] ニチノールワイヤーから成る金属材料1を、セリウムの金属溶融浴3に240秒程度浸した後に、アルゴンガス雰囲気中に引き上げて冷却した。この間、金属材料1の表面層中のニッケルは、セリウムの金属溶融浴3の中に溶出し、残存したチタン同士が結合を繰り返して粒径約1 μ mのチタン微小粒状物4を形成し、これらが部分的に結合することによって発生する間隙に、

ニッケルの溶出した、セリウム成分による付着混和体 5 が充填される。

[0080] セリウムの金属溶融浴 3 より引き上げて冷却した金属材料 1 の表面層に形成された付着混和体 5 部分を、ビーカー容器 6 中の 30% 濃度に調節した硝酸水溶液 7 中に室温で 30 分入れて処理し、セリウムおよびニッケル成分による付着混和体 5 を溶出させて除去した後、大気中に引き上げて乾燥を施した。

[0081] この結果、図 5 に示すように、表面から 5 μm の厚さに渡り、約 1 μm 寸法の間隙を有する多孔質チタン表面改質層 9 を備えたニチノールワイヤー金属材料 8 が製造された。エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を用いた元素分析により、チタン表面改質層 9 内では、チタンが 99 原子%まで濃化されている一方で、ニッケルは 0.9 原子%まで低減していることが確認された。

[0082] 金属溶融浴 3 を、セリウムと同じ希土類元素であるイッテルビウムと、その脱ニッケル成分速度がイッテルビウムよりも小さいマグネシウムとの合金成分とし、そのイッテルビウム原子比を変化させることによって、ニチノール表面に製造されるチタン表面改質層 9 の厚さを制御することができる。金属溶融浴 3 のイッテルビウム原子比に対する製造チタン表面改質層 9 の厚さの関係を、図 6 に示す。ただし、金属溶融浴 3 の温度は 850°C であり、ニチノールの浸漬時間は 240 秒程度の一定の条件とした。

[0083] 図 6 に示すように、金属溶融浴 3 において、マグネシウムと比較して脱ニッケル速度の速いイッテルビウム原子比が大きくなる程、製造されるチタン表面改質層 9 が厚くなることがわかる。

実施例 13

[0084] 金属材料 1 として、幅 10 mm、長さ 30 mm および厚さ 1 mm の SUS 316L 板を準備する。なお、SUS 316L は、オーステナイト系ステンレスの代表的な鋼種で、耐食性、磁性、延性、加工性、溶接性に優れ、特に耐孔食・耐粒界腐食性に優れることを特徴としている。次に、約 10 g の純マグネシウムを、内径 30 mm、深さ 50 mm の黒鉛製坩堝 2 に挿入し、純

アルゴンガス雰囲気中で高周波溶解し、液温を800°Cに保持するように出力を調整して金属溶融浴3を作製した。この温度は、SUS316Lからニッケル成分が減少し、SUS316Lからニッケルなどの溶出成分を除いた残存成分に至るまでの組成変動範囲内における液相線温度の最小値約1450°Cよりも低い温度に調節されなければならない。

[0085] SUS316L板から成る金属材料1を、モリブデン製ワイヤーを用いて吊り下げ、マグネシウム金属溶融浴3に60秒程度浸した後に、アルゴンガス雰囲気中に引き上げて冷却した。この間、金属材料1の表面層中のニッケルは、マグネシウム金属溶融浴3の中に溶出し、残存した成分同士が結合を繰り返して直径約3 μ mのディンプル状微小間隙が形成され、その表面にニッケルの溶出したマグネシウム成分による付着混和体5が付着する。

[0086] マグネシウム金属溶融浴3より引き上げて冷却した金属材料1の表面層に形成された付着混和体5部分を、ビーカー容器6の中の30%濃度に調節した硝酸水溶液7の中に室温で30分入れて処理し、マグネシウム、ニッケル成分による付着混和体5を溶出させて除去した後、大気中に引き上げて乾燥を施した。

[0087] この結果、表面から8 μ mの厚さに渡り、約3 μ m寸法の間隙を有する微小気孔を備えた表面改質層9を有するSUS316L金属部材8が製造された。エネルギー分散型X線分光法(EDS)を用いた元素量分析により、表面改質層9の中のニッケル濃度は0.8原子%まで低減していることが確認された。

実施例 14

[0088] 金属材料1として幅10mm、長さ30mmおよび厚さ1mmのASTM-F90板を準備する。なお、ASTM-F90合金は、コバルトを主成分とし、クロムを19.0~21.0重量%、タングステンを14.0~16.0重量%、ニッケルを9.0~11.0重量%、炭素を0.05~0.15重量%、マンガンを1.0~2.0重量%、鉄を最大3重量%、珪素を最大0.4重量%含む合金であり、塑性加工性に優れることを特徴としている

。次に、約10gの純マグネシウムを、内径30mm、深さ50mmの黒鉛製坩堝2に挿入し、純アルゴンガス雰囲気中で高周波溶解し、液温を950℃に保持するように出力を調整して金属溶融浴3を作製した。この温度は、ASTM-F90からニッケル成分が減少し、ASTM-F90からニッケルなどの溶出成分を除いた残存成分に至るまでの組成変動範囲内における液相線温度の最小値約1410℃よりも低い温度に調節されなければならない。

[0089] ASTM-F90板から成る金属材料1を、モリブデン製ワイヤーを用いて吊り下げ、マグネシウム金属溶融浴3に300秒程度浸した後に、アルゴンガス雰囲気中に引き上げて冷却した。この間、金属材料1の表面層中のニッケルは、マグネシウム金属溶融浴3の中に溶出し、残存ニッケルフリー成分同士が結合を繰り返して直径約1.5μmのディンプル状微小間隙による表面改質層9を形成し、その表面にニッケルの溶出したマグネシウム成分によるニッケル付着混和体5が付着する。

[0090] マグネシウム金属溶融浴3より引き上げて冷却した金属材料1の表面層に形成された付着混和体5部分を、ビーカー容器6の中の30%濃度に調節した塩酸水溶液7の中に室温で30分入れて処理し、マグネシウムおよびニッケル成分による付着混和体5を溶出させて除去した後、大気中に引き上げて乾燥を施した。

[0091] この結果、表面から3μm厚に渡り、約1.5μm寸法のディンプル状微小気孔を有する表面改質層9を備えたニッケルフリーASTM-F90金属部材8が製造された。エネルギー分散型X線分光法(EDS)を用いた元素量分析により、多孔質表面改質層9の中のニッケル濃度は0.7原子%まで低減していることが確認された。

実施例 15

[0092] 金属材料1として、幅10mm、長さ30mmおよび厚さ1mmのASTM-F562板を準備する。なお、ASTM-F562合金は、クロムを19.0~21.0重量%、モリブデンを9.0~10.5重量%、ニッケルを33.0~37.0重量%、炭素を最大0.025重量%、マンガンをも

、 15重量%、鉄を最大1.0重量%、シリコンを最大0.15重量%、チタンを最大1.0重量%含むコバルト合金であり、強度、延性、および耐食性に優れることを特徴としている。次に、約10gの純マグネシウムを、内径30mm、深さ50mmの黒鉛製坩堝2に挿入し、純アルゴンガス雰囲気中で高周波溶解し、液温を850℃に保持するように出力を調整して金属溶融浴3を作製した。この温度は、ASTM-F562からニッケル成分が減少し、ASTM-F562からニッケルなどの溶出する成分を除いた残存成分に至るまでの組成変動範囲内における液相線温度の最小値約1440℃よりも低い温度に調節されなければならない。

[0093] ASTM-F562板から成る金属材料1を、モリブデン製ワイヤーを用いて吊り下げ、マグネシウム金属溶融浴3に300秒程度浸した後に、アルゴンガス雰囲気中に引き上げて冷却した。この間、金属材料1の表面層中のニッケルは、マグネシウム金属溶融浴3の中に溶出し、残存ニッケルフリー成分同士が結合を繰り返して直径約3 μ mのディンプル状微小間隙による表面改質層9を形成し、その表面にニッケルの溶出したマグネシウム成分によるニッケル付着混和体5が付着する。

[0094] マグネシウム金属溶融浴3より引き上げて冷却した金属材料1の表面層に形成された付着混和体5部分を、ビーカー容器6の中の30%濃度に調節した塩酸水溶液7の中に室温で30分入れて処理し、マグネシウムおよびニッケル成分による付着混和体5を溶出させて除去した後、大気中に引き上げて乾燥を施した。

[0095] この結果、表面から5 μ m厚に渡り、約3 μ m寸法のディンプル状微小気孔を有する表面改質層9を備えたニッケルフリーASTM-F562金属材料8が製造された。エネルギー分散型X線分光法(EDS)を用いた元素量分析により、多孔質表面改質層9の中のニッケル濃度は0.9原子%まで低減していることが確認された。

実施例 16

[0096] 金属材料1として、幅10mm、長さ30mmおよび厚さ1mmのAST

M-F 1058 grade 1板を準備する。なお、ASTM-F 1058 grade 1合金は、クロムを19.0~21.0重量%、モリブデンを6.0~8.0重量%、ニッケルを14.0~16.0重量%、炭素を最大0.025重量%、マンガンを1.5~2.5重量%、シリコンを最大1.20重量%、ベリリウムを最大0.1重量%、コバルトを39.0~41.0重量%含む鉄合金であり、特に加工性に優れることを特徴としている。次に、約10gの純マグネシウムを、内径30mm、深さ50mmの黒鉛製坩堝2に挿入し、純アルゴンガス雰囲気中で高周波溶解し、液温を900℃に保持するように出力を調整して金属溶融浴3を作製した。この温度は、ASTM-F 1058 grade 1からニッケル成分が減少し、ASTM-F 1058 grade 1からニッケルなどの溶出成分を除いた残存成分に至るまでの組成変動範囲内の液相線温度の最小値約1460℃よりも低い温度に調節されなければならない。

[0097] ASTM-F 1058 grade 1板から成る金属材料1を、モリブデン製ワイヤーを用いて吊り下げ、マグネシウム金属溶融浴3に300秒程度浸した後に、アルゴンガス雰囲気中に引き上げて冷却した。この間、金属材料1の表面層中のニッケルは、マグネシウム金属溶融浴3の中に溶出し、残存ニッケルフリー成分同士が結合を繰り返して直径約3 μ mのディンプル状微小間隙による表面改質層9を構築し、その表面にニッケルの溶出したマグネシウム成分によるニッケル付着混和体5が付着する。

[0098] マグネシウム金属溶融浴3より引き上げて冷却した金属材料1の表面層に形成された付着混和体5部分を、ビーカー容器6の中の30%濃度に調節した塩酸水溶液7の中に室温で30分入れて処理し、マグネシウムおよびニッケル成分による付着混和体5を溶出させて除去した後、大気中に引き上げて乾燥を施した。

[0099] この結果、表面から5 μ m厚に渡り、約3 μ m寸法のディンプル状微小気孔を有する表面改質層9を備えたニッケルフリーASTM-F 1058 grade 1金属部材8が製造された。エネルギー分散型X線分光法(EDS

)を用いた元素量分析により、表面改質層9の中のニッケル濃度は0.8原子%まで低減していることが確認された。

符号の説明

- [0100]
- 1 金属材料
 - 2 坩堝
 - 3 金属溶融浴
 - 4 粒状物
 - 5 付着混和体
 - 6 容器
 - 7 (酸またはアルカリ)水溶液
 - 8 金属部材
 - 9 表面改質層

請求の範囲

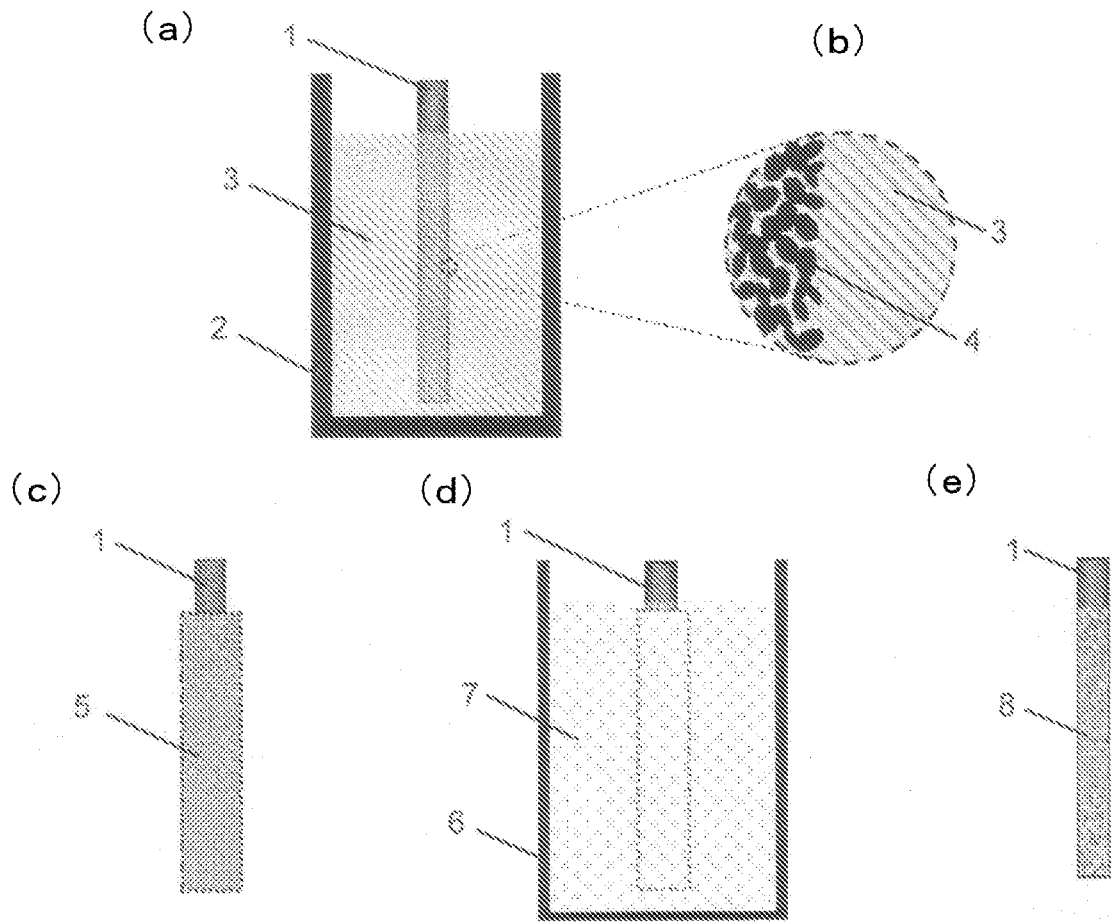
- [請求項1] 第1の成分に対してそれぞれ正および負の混合熱を有する第2の成分および第3の成分を同時に含有し、かつ、前記第1の成分からなる金属浴の凝固点よりも高い融点を有する化合物、合金または非平衡合金から成る金属材料を、この金属材料から前記第3の成分が減少し、前記第2の成分に至るまでの組成変動範囲内における液相線温度の最小値よりも低い温度に制御された前記金属浴に浸すことにより、前記第3の成分を選択的に前記金属浴内に溶出させて、微小間隙を有する金属部材を得ることを、特徴とする金属部材の製造方法。
- [請求項2] 前記金属浴から引き上げた後、酸またはアルカリ水溶液により、周囲または前記微小間隙の内部に付着した、前記第1の成分および前記第3の成分を含む付着混和体のみを選択的に溶出して除去することを、特徴とする請求項1記載の金属部材の製造方法。
- [請求項3] 前記第1の成分がMg、Ca、Bi、希土類金属元素、もしくは、これらのいずれか一つを主成分とする合金または化合物である混和体から成り、
前記第2の成分がTi、Zr、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Fe、Snのいずれか一つ、もしくは、その複数を含む合金または化合物である混和固体から成り、
前記第3の成分がCu、Ni、Co、Fe、Caのいずれか一つ、もしくは、その複数を含む混和固体から成ることを、
特徴とする請求項1または2記載の金属部材の製造方法。
- [請求項4] 前記金属材料を前記金属浴に浸すことにより、前記金属材料の表層から前記第3の成分を選択的に前記金属浴内に溶出させて、微小間隙を有する表面改質層を備えた金属部材を得ることを、特徴とする請求項1、2または3記載の金属部材の製造方法。
- [請求項5] 前記第3の成分がNiから成り、前記金属材料がNi含有合金から成ることを、特徴とする請求項1、2、3または4記載の金属部材の

製造方法。

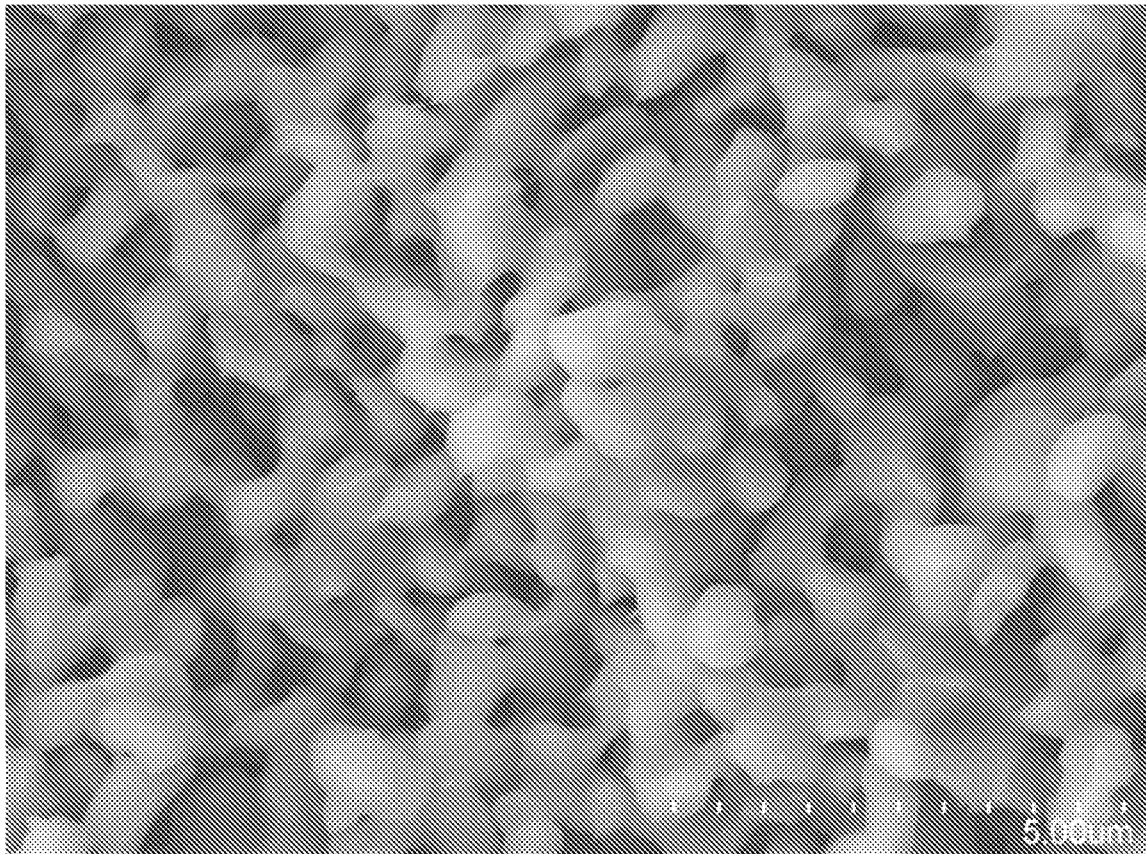
[請求項6] 前記金属材料が、Niを含有しTiを主成分とする合金、Niを含有するステンレス鋼、または、Niを含有しCoおよびCrを主成分とする合金から成ることを、特徴とする請求項5記載の金属部材の製造方法。

[請求項7] 請求項1乃至6のいずれか1項に記載の金属部材の製造方法により製造されることを、特徴とする金属部材。

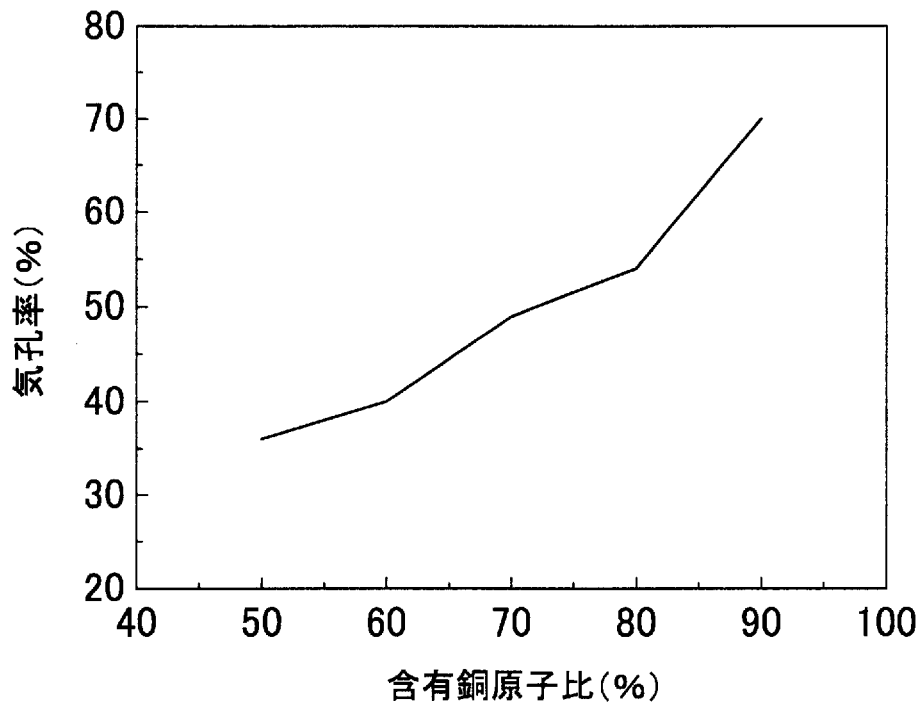
[圖1]



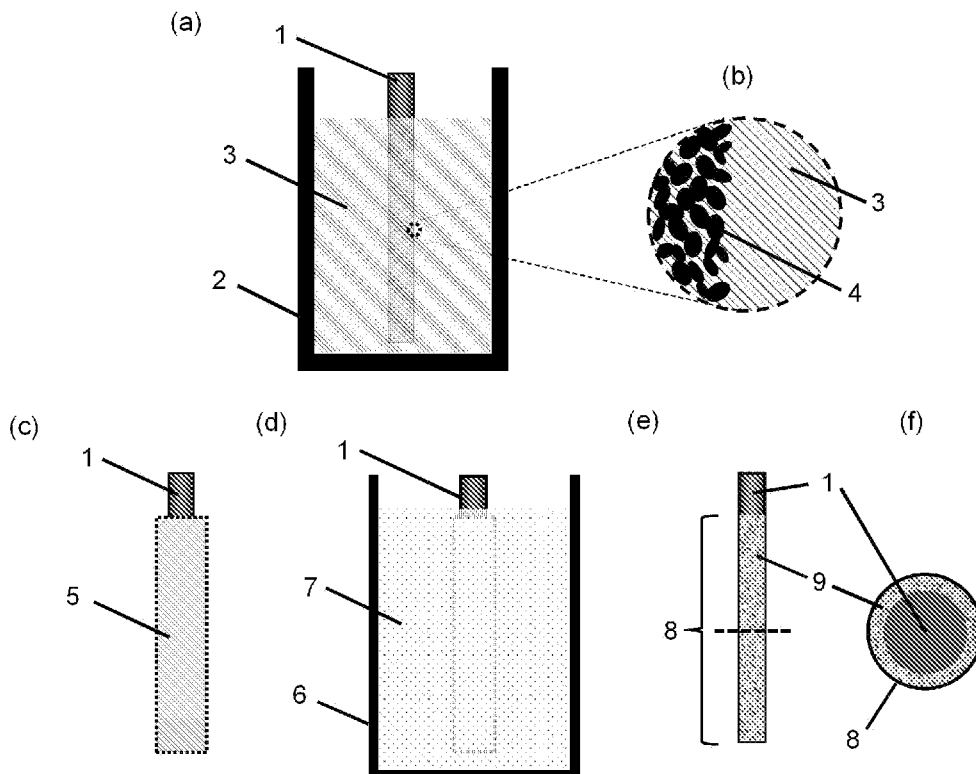
[圖2]



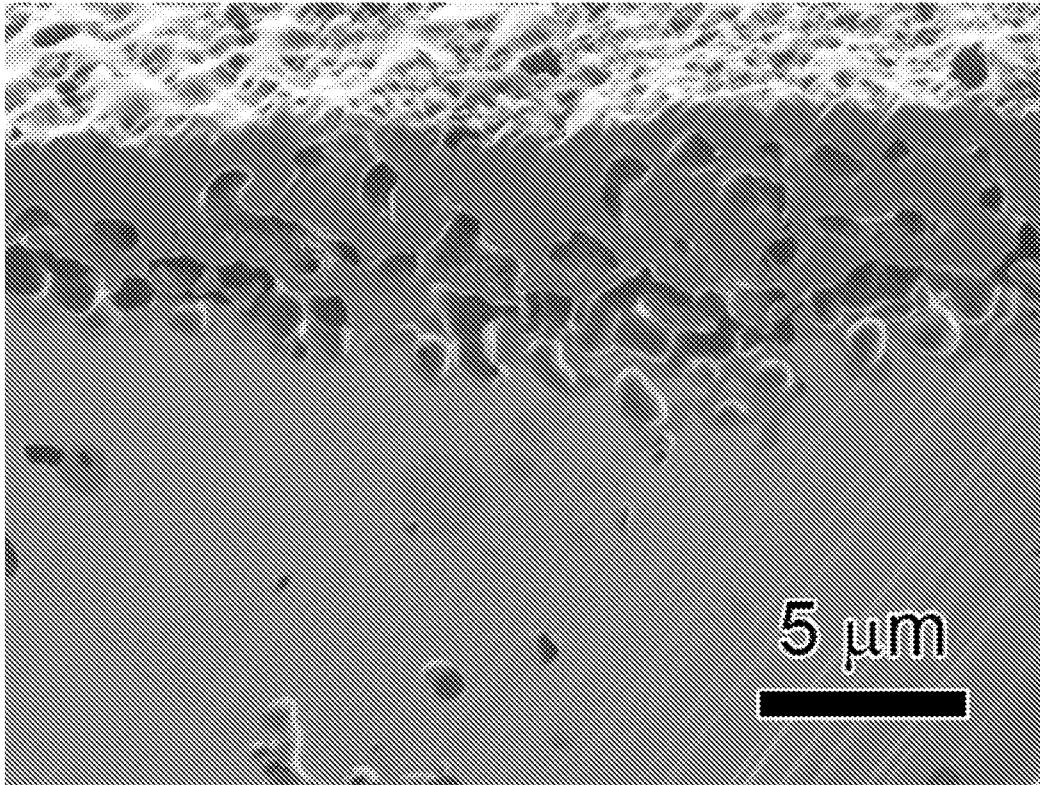
[圖3]



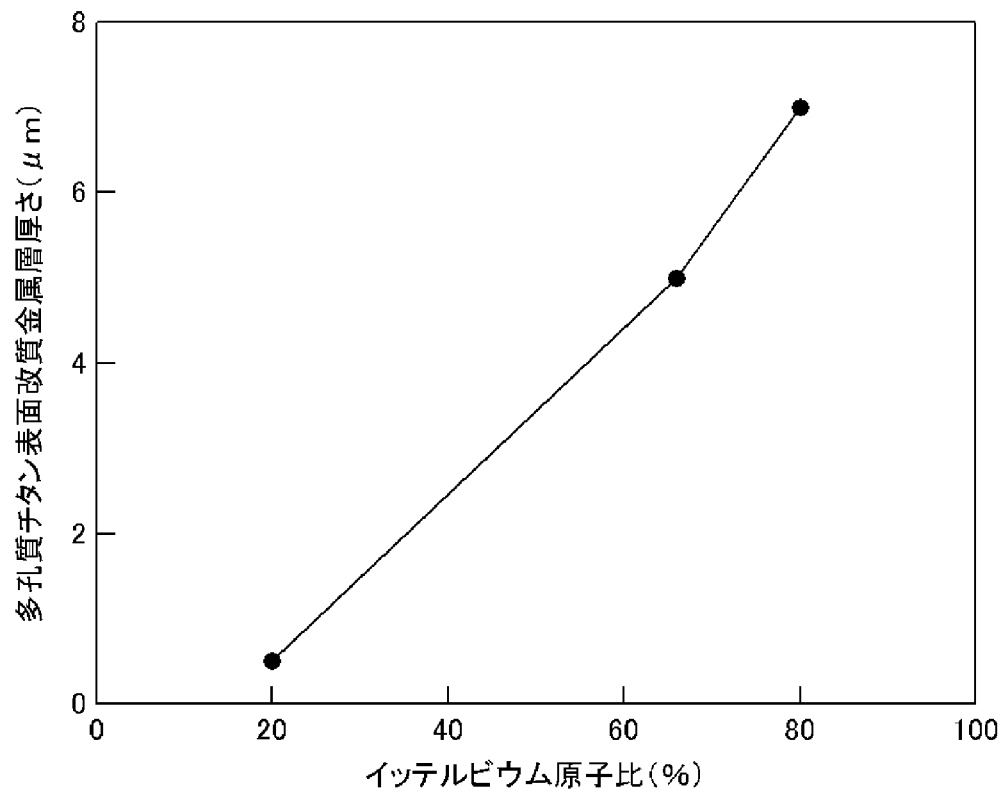
[圖4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/068761

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23F4/00 (2006.01) i

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)

C23F4/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-244715 A (Toho Titanium Co., Ltd.), 02 September 2004 (02.09.2004), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 03-094032 A (Karl Sieradzki), 18 April 1991 (18.04.1991), entire text & US 4977038 A & EP 392738 A1 & CA 2014524 A1	1-7
A	JP 62-120403 A (Permelec Electrode Ltd.), 01 June 1987 (01.06.1987), entire text & US 5034186 A & GB 2183256 A	1-7

 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
13 December, 2010 (13.12.10)Date of mailing of the international search report
21 December, 2010 (21.12.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23F4/00(2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23F4/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-244715 A (東邦チタニウム株式会社) 2004.09.02, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 03-094032 A (カール・シアーズキ) 1991.04.18, 全文 & US 4977038 A & EP 392738 A1 & CA 2014524 A1	1-7
A	JP 62-120403 A (ペルメレック電極株式会社) 1987.06.01, 全文 & US 5034186 A & GB 2183256 A	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 13.12.2010	国際調査報告の発送日 21.12.2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 市枝 信之 電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4E 3548