

偏晶系凝固と塑性加工を利用した
マイクロ・ナノポーラス材料創成のための3次元構造解析
**3D observation of Cu-based monotectic solidification
for micro- and nano-porous media**

安田秀幸^a、大中逸雄^a、土山明^b、中野司^c、上杉健太朗^d、竹澤伸洋^a、榛葉智之^a
H.Yasuda^a、I.Ohnaka^b、A.Tsuchiyama^c、T.Nakano^d、K.Uesugi^e、N.Takezawa^a、T.Sinva^a

^a 大阪大学大学院工学研究科、^b 大阪大学産業大学、^c 大阪大学大学院理学研究科、
^d 産業技術総合研究所、^e 高輝度光科学研究センター

^aGraduate school of Enginerring, Osaka Univ.、^bOsaka Sangyo University
^bGraduate school of Science, Osaka Univ.、^cAIST、^dJASRI

背景と研究目的

マイクロメータあるいは数 100 ナノメータレベルのポアを有する多孔体は、高精度のフィルター、触媒機能を担持するための媒体などの応用が考えられる。ナノオーダの多孔体の作製は、陽極酸化など電気化学的手法が報告されている。この手法では、数 nm から数 10nm のポアを有した多孔体が形成できる。また、数 100μm 以上のマクロなポアを有した多孔体は多く製造されており、多孔体の構造の制御も比較的可能である。しかし、種々の応用が考えられる 100nm から 100μm の領域において高いアスペクト比を有した多孔体の製造は確立されていない。

これまでに、Al-In 合金を用いた単結晶 Al の超微細多孔体の形成を目指し、磁場中結晶成長を利用した初期組織形成、塑性加工による組織の微細化、電気化学的手法による特定物質の選択的溶解を組み合わせた多孔体の形

成手法を提案している [1]。アスペクト比が高く、連続的なポアが形成されていることが、2004B 以前の課題に実施したマイクロ X 線 CT により確認した。

これまでに作成された多孔体はポア径が 5-20 μm 程度の領域であるが、線引き加工により、さらに微細なポアが形成できる可能性がある。本課題では、磁場中一方向凝固した偏晶合金 (Al-In,Cu-P-Al) の一方向凝固組織、線引き加工により微細化した組織におけるロッドの連続性などをマイクロ X 線 CT により観察し、多孔体作製プロセスの確立に役立てることを目的とした。

実験方法

BL47XU のビームラインを利用して、X 線トモグラフ観察を行った。このビームラインでは、15-30keV 付近の単色 X 線を安定して試料に照射することが可能であり、Cu, Pb を含ん

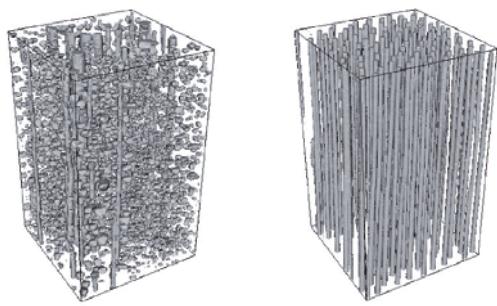


Figure 1 3D images of the Al-15at%In alloys (Micro X-ray CT). Left:0T, Right:10T. Growth rate; 2.7mm/s. Dimension of the three dimensional images is 150x150x250mm³

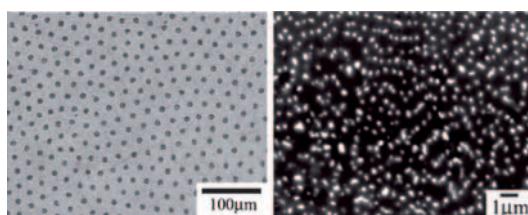


Figure 2 Cross-section of Al-10at%In alloys. Left: as grown (diameter; 4mm) and (b) wire-drawn sample (diameter: 100μm).

だ試料観察が可能であった。

透過像の撮影は、可視光変換型の高分解能検出器を用いた。1000x1018 ピクセルの透過像をそれぞれ露光時間 0.5-2 秒で撮影した。プロジェクション数は 750 である。また、屈折コントラストを排除するために試料と X 線検出器はできる限り近接させている。スライス像の再構成には畳み込み逆投影法 (Convolution Back-Projection method)を用いた。得られる CT 像は最大 1000 x 1000 ピクセルで、1 画素のサイズは高さ方向も含めて 0.5 x 0.5 x 0.5 μm である。X 線エネルギーは 25keV である。

実験結果

凝固界面に数 T 以上の磁場を印加することにより mm オーダーの流動を抑制することが可能になり、Al-In 偏晶合金では静磁場による

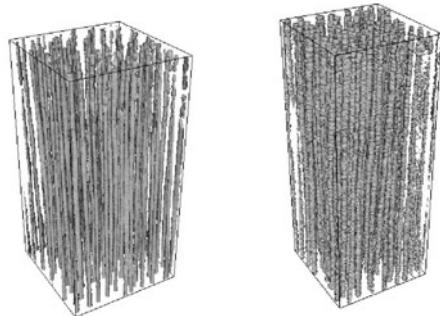


Figure 3 Three dimensional images of the wire-drawn samples (Initial diameter : 4mm). The Al phase was removed from the images. (a) Diameter of sample : 1.2mm (b) Diameter of sample : 500 μ m

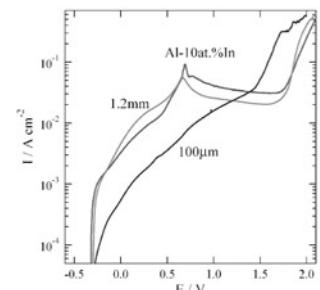


Figure 4 Polarization curves of the Al-10at%In alloys. As grown sample (Diameter: 4mm), wire-drawn samples (diameters; 1.2mm, 100μm).

流動抑制により規則組織（ロッドが規則的に配列した組織の形成）が形成される条件が拡大させることができていている。本研究では、10T の磁場中でロッド組織が得られる Al-In 合金を線引き加工用の試料として用いた。Fig. 1 は、マイクロ X 線 CT により得られた線引き加工前の試料の 3 次元構造である。Al マトリックスを除去して、In 相のみを示している。比較のための磁場を印加していない場合の 3 次元像を左に示している。磁場を印加することで、連続な In ロッドが規則的に配列していることが分かる。

Fig. 2 は線引きした試料の断面組織である。左は凝固時の組織であり、直径は 4mm であった。線引きにより直径を 100 μm まで縮小した試料の断面組織が右である。ロッド配列の規

則度は低下しているが、 $10\mu\text{m}$ 程度であった In ロッド径が 300nm 程度まで縮小されている。

Fig. 3 は、線引き試料の X 線 CT により得られた 3 次元像である。Fig. 1 と同様に In 相のみを抽出した像である。3 次元像から明らかのように、線引き後も In ロッドが連続していることが分かる。線引き加工により、一方向凝固組織を縮小することが可能であることが明らかになった。

Fig. 4 は、凝固試料、線引きした試料（直径 1.2mm 、 100mm ）の分極曲線である。凝固試料と比較して 1.2mm 径まで線引きした試料では分極曲線に差は見いだされなかつたが、 $100\mu\text{m}$ 径の試料では 0.6V 付近のピークはみられなかつた。分極曲線には差異が見られたが、 -0.1V の定電位で In 相を選択的に溶解させることは可能であり、直径 300nm のポアの形成が可能であることが明らかになった。

まとめ

磁場中一方向凝固 Al-In 偏晶合金の規則組織ならびに線引き加工した試料の In ロッド形状を、マイクロ X 線 CT により観察した。連続した In ロッドを維持したまま、線引き加工により微細化でき、数 100nm までのポアが形成できる可能性が明らかになった。

参考文献.

- [1] H.Yasuda, I.Ohnaka, S.Fujimoto, A.Sugiyama, Y.Hayashi, M.Yamamoto, A.Tsuchiyama, T.Nakano, K.Uesugi, K.Kishio, Materials Letter, **58**(2004) 911-915.