

高アスペクト比ナノポーラス材料創成のための3次元構造解析 3D observation of the microstructure for nano-porous materials with high aspect ratio

安田 秀幸^a, 土山 明^b, 中野 司^c, 上杉健太郎^d, 大中 逸雄^a, 林 義則^a

^a大阪大学大学院工学研究科, ^b大阪大学大学院理学研究科,

^c産業技術総合研究所, ^d高輝度光科学研究センター

背景

ナノレベルあるいはそれに近いスケールの多孔体は、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、機能性の付加は重要である。これまでに、ナノオーダーの多孔体の作製について、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のポアを形成することはできる。しかし、ポアが配列した多孔体に注目すると、ポアのアスペクト比は限られているのが現状である。また、電気化学現象における自己組織化を利用しているため、任意にポアの大きさ、間隔を制御にすることは容易ではない。一方、数100 μ mからmmオーダーのポアを有する多孔体も多く製造されており、この手法ではある程度多孔体の構造を制御できる。しかし、マクロな手法の改良ではミクロンからナノオーダーの多孔体を形成することはできない。したがって、これまでに開発されている手法では困難な領域の多孔体を形成する方法を確立することは意義がある。そこで、高アスペクト比ナノ・マイクロポーラス材料を目指している。このような多孔体を形成するプロセスを確立するために、初期組織(多孔体を形成する基板となる組織)制御に注目している段階である。

本研究では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て、多孔体形成に適した初期組織形成手法を開発している。SPring 8におけるX線CTはその初期組織の評価に必要不可欠な技術である。Al-In合金の初期組織、強磁場中でのロッド組織形成機

構の解明、Inロッドを分断させない加工条件、In相の浸出状況をマイクロX線トモグラフィにより明らかにすることが本課題の目的である。

実験方法

BL47XUのビームラインを利用し、X線トモグラフィを行った。このビームラインでは、単色化した15-30keV付近のX線を安定して照射することが可能である。

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。1000 \times 1018ピクセル(約0.5mm角)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360あるいは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 \times 1000ピクセルで、1画素のサイズは高さ方向も含めて0.5 \times 0.5 \times 0.5 μ mである。透過像を撮影したX線のエネルギーは15keVである。

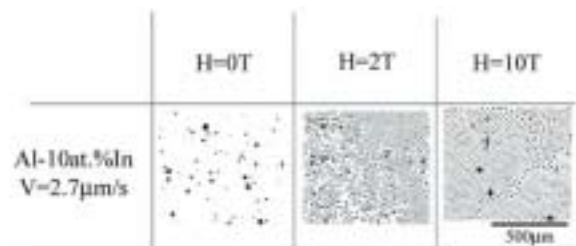


図1 Al-10at%In合金の一方凝固組織(成長方向:紙面に垂直、黒:In、白:Al)

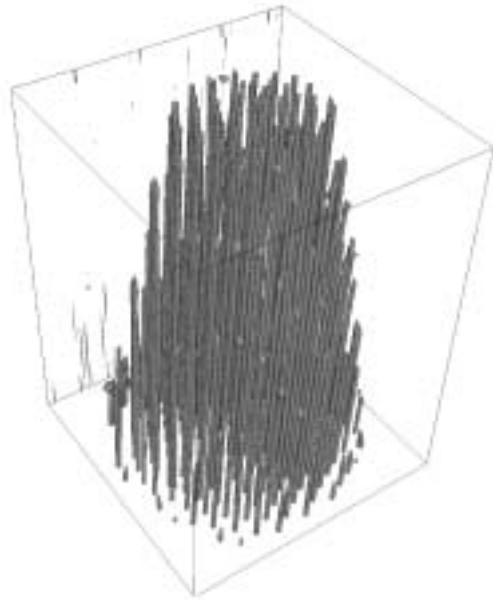


図2 Al-10at%In合金の一方方向凝固組織の3次元像、In相のみを抽出(500X500X500 μm)

結果および考察

これまでに強磁場凝固プロセスによる組織制御法の開発を行い、凝固過程で2液相に分離し、均一な組織が得られない偏晶合金においても強磁場の効果により数ミクロンから10 μm 程度のロッド状Inが配列したAl-In組織が形成されることを見いだした。

このInがロッド状に配列した組織は、その形成メカニズムに興味を持たれるだけでなく、その高アスペクト比マイクロ・ナノポーラス材料への応用にも注目している。その特徴は構成相であるAl、Inとも加工が非常に容易な物質であることである。したがって、(i)強磁場下結晶成長によるロッド状In組織の形成(10⁻⁶m オーダ)、(ii)圧延・線引きによる組織の縮小(10⁻⁸m から10⁻⁷m)、(iii)電気化学的手法によるIn相の浸出・多孔体化のプロセスによる高アスペクト比ポアを有したマイクロ・ナノ多孔体の製造に注目している。

図1はAl-10at%In合金の一方方向凝固組織(成長方向は紙面に垂直)である。2.7 $\mu\text{m/s}$ の成長速度で形成された組織であり、印加磁場は0, 2, 10Tである。磁場を印加していない場合(0T)、In相ロッドは形成されずに塊

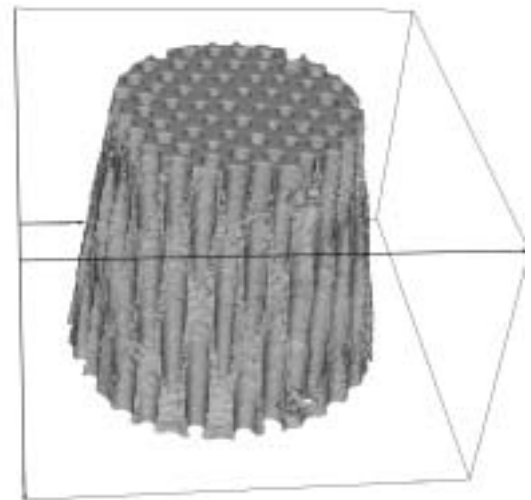


図3 Al-10at%In合金の一方方向凝固組織から作製した多孔体の3次元像、(500X500X250 μm)

状でAlマトリックス中に不均一に分散するか、乱れたロッドが形成された。一方、磁場強度が増加するとともにIn相がロッド状に配列する傾向が観察される。印加する磁場強度が2 T以上になると、Inロッドが成長方向に平行に規則的に配列する傾向が顕著になる。

凝固した組織、および、それを塑性加工した組織からIn相を除去することができれば多孔体が形成される。高アスペクト比の多孔体を作製するには、Inロッドの連続性が重要であるが、断面の観察ではその連続性を評価できない。さらに、成長機構を理解する上でも成長過程の履歴が残されている3次元構造を把握することが意義がある。

図2は、磁場中で一方方向凝固したAl-10at%合金の一方方向凝固した試料の3次元構造である。CT撮影から得られたスライス像からIn相のみを抽出して、3次元像を作成した。In相はmm オーダで連続的成長し、その径の変化も小さい。この観察結果により、磁場を利用した組織制御は有効であり、プロセスパラメータに関して重要な知見を得ることができた。

磁場中一方方向凝固により、高アスペクト比

の多孔体を作製するために適したAl-In合金の組織が得られたので、In相の除去を試みた。Inの除去は電気化学的な手法により行った。In相の除去を評価するために、AlマトリックスからInを除去する過程の試料をCT撮影した。図3はInを除去する過程の試料の3次元像である。下部には残留しているIn相が一部観察されたが、試料上部ではすべてのInは除去されている。この観察結果から、数100 μ mの深さまでInが除去できていることが明らかになった。

今後の課題

本課題において、磁場中凝固・塑性加工・電気化学処理を組み合わせた多孔体成形プロセスは可能であることが示された。一方、アスペクトの初期組織の評価、塑性加工の最適化、電気化学処理の最適化など課題がある。また、初期組織の形成機構についても不明な点も残されている。今後、作製条件の違う試料についても3次元構造を明らかにして、ナノ・マイクロ多孔体成形プロセスの確立を目指す。