

磁場中凝固・電気化学処理を組み合わせたマイクロ・ナノポーラス  
材料中の高アスペクト比ポアの3次元観察と評価

**3D observation of high-aspect-ratio pores in the micro- and nano-porous  
materials fabricated by crystal growth under magnetic field  
and electrochemical treatment**

安田秀幸<sup>a</sup>、土山明<sup>b</sup>、中野司<sup>c</sup>、上杉健太郎<sup>d</sup>、大中逸雄<sup>a</sup>、竹澤伸洋<sup>a</sup>、玉山孟明<sup>a</sup>

H.Yasuda<sup>a</sup>、A.Tsuchiyama<sup>b</sup>、T.Nakano<sup>c</sup>、K.Uesugi<sup>d</sup>、I.Ohnaka<sup>a</sup>、N.Takezawa<sup>a</sup>

<sup>a</sup>大阪大学大学院工学研究科、<sup>b</sup>大阪大学大学院理学研究科、

<sup>c</sup>産業技術総合研究所、<sup>d</sup>高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Graduate school of Engineering, Osaka Univ.、<sup>b</sup>Graduate school of Science, Osaka Univ.、

<sup>c</sup>AIST、<sup>d</sup>JASRI

### 背景と研究目的

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る。ナノオーダーの多孔体の作製は、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 100 $\mu$ m 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 100 $\mu$ m 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困難である。

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いる。多孔体形成には、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手法を開発している。アスペクト比が高いポアを目指した初期組織の評価や電気化学プロセスで作製されたポアの評価には、ポアの均一性、連続性の評価が必要不可欠である。走査型電子顕微鏡観察では、ポアは形成できているかどうかは確認できても、連続性などを評価することはできない。ミクロンオーダーのポアの連続性や均一性を評価できる手法は、SPring-8 におけるマイクロ X 線 CT 以外にはない。さらに、CT の空間分解能の向上は多孔体の開発には大きく貢献できると考えられ、観察手法の発展と材料開発は密接にリンクしている。2003A において、トモグラフィーを利用して磁場中凝固組織、電気化学的手法により形成されたポア形成を評価できることが明らかになった。2003B では、磁場中凝固組織形成機構、電気化学的手法によりポア

形成を明らかにすることをを行った。

## 実験方法

BL47XU のビームラインを利用し、X 線トモグラフィ観察を行った。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、Al、In を含ん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（約 0.5 $\mu\text{m}$  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 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 $\mu\text{m}$  である。Al-In 合金およびその合金から作製した Al 多孔体の透過像を撮影した X 線のエネルギーは 15keV である。

## 結果および考察

多孔体を形成するための初期組織は Al-In 偏晶系合金を磁場中で結晶成長することにより得た。数ミクロンから 10 ミクロン程度のロッド状

In が配列した組織になっていることをこれまでの課題により確認している。

図 1 は磁場中一方向凝固した Al-10at%In 合金から In を電気化学的に 12 時間除去した試料の 3 次元像である。左の図のように、Al マトリックスには顕著に溶出した部分は見られない。中央には In の除去により形成されたポアを示した。規則的に配列した In ロッドを除去することにより、配列したアスペクト比の高いポアが形成されている。右の図は Al マトリックス中に残留した In ロッドを示している。試料表面から In 相が除去されたことが分かる。ただし、試料表面に出ていないロッド（終端しているロッド）が存在することも明らかになった。

図 2 は図 1 の試料のポアを拡大した 3 次元像である。試料表面では、ポア径は 20 $\mu\text{m}$  であるのに対して、表面から 500  $\mu\text{m}$  入った領域では 5  $\mu\text{m}$  であった (In ロッド径は 5  $\mu\text{m}$  である)。つまり、500  $\mu\text{m}$  の In ロッドを溶解させるときに、Al マトリックスも 10  $\mu\text{m}$  程度溶解していることが 3 次元像の観察により明らかになった。

## 今後の課題

これまでの課題によりマイクロ X 線 CT は本研究で開発している多孔体の構造観察には有効

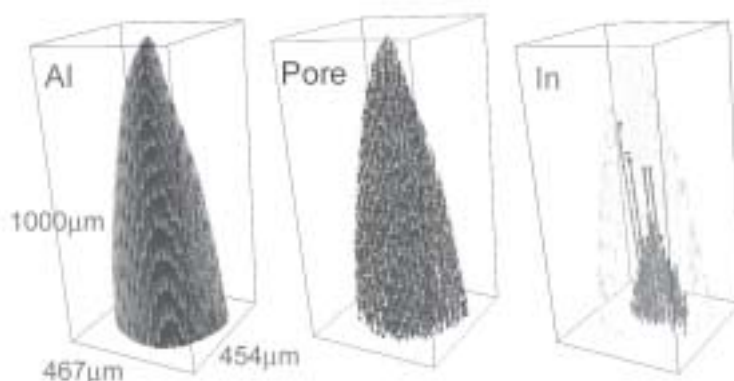


図 1 Reconstructed images of the micro X-ray CT. (a) Outlook, (b) pores and (c) In rods of the Al-10at%In alloy specimen..

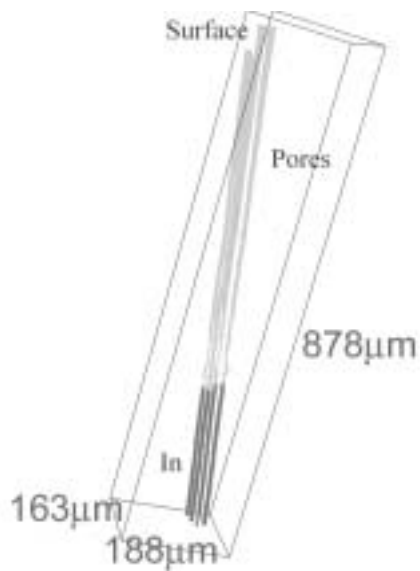


図 2 Reconstructed images of the pores fabricated by the electrochemical dissolution process.

であることが明らかになった。今後、より微細なポアの評価を心みたい。また、銅合金などのポーラス材料の作製も試み、組織およびポアの評価にマイクロX線CTを用いる予定である。

## 発表論文

- [1] H. Yasuda, I. Ohnaka, S. Fujimoto, Y. Hayashi, M. Yamamoto, K. Kishio, A. Tsuchiyama, T. Nakano, K. Uesugi, Proc. Electromagnetic Materials Processing (EPM2003), Lyon, (2003), CD-ROM.
- [2] 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.
- [3] Solidification Processes and microstructures: A symposium in Honor of Wilfried Kurz, Ed. By M. Rappaz, C. Beckermann, R. Trivedi, TMS, (2004) p.251-256.