

偏晶系凝固を利用したマイクロ・ナノポーラス銅合金の 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、土山明^b、中野司^c、上杉健太郎^d、大中逸雄^a、竹澤伸洋^a、玉山孟明^a
H.Yasuda^a、A.Tsuchiyama^b、T.Nakano^c、K.Uesugi^d、I.Ohnaka^a、N.Takezawa^a、T.Tamayama^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

^aGraduate School of Engineering, Osaka Univ.、^bGraduate School of Science, Osaka Univ.

^cAIST、^dJASRI

Micro and nano-porous media have various potential because of the characteristic features. We have proposed a process to fabricate the porous media in which the pores with micron or nano-meter sizes are regularly aligned. In the process, the regularly aligned structure was produced by the solidification of the monotectic alloys (Cu-Pb and Al-In) under a static magnetic field, and the minor phase with the rod shape was removed by the selective dissolution. The micro X-ray tomography was performed at BL47XU to observe the continuity of the rods and the depth of the pores. In the Cu-Pb alloy, nucleation of the Pb rods and joining of the Pb rods were often observed. The configuration of the Pb rods provides valuable information on the regular structure formation in the monotectic alloys. The regularity of the rod alignment was improved by addition of Al to the Cu-Pb rods. The tomography clearly indicated that the Pb rods with about 5 micron were regularly aligned in the growth direction, and joining and termination of the rods were hardly observed. The pores of which depth was more than 500 micron were produced by the selective dissolution. The micro X-ray tomography was useful to characterize the solidified structure and the pores.

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 μ 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 μ 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。

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て研究を進めてきた。その結果、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 [1-2]。Fig.1 は

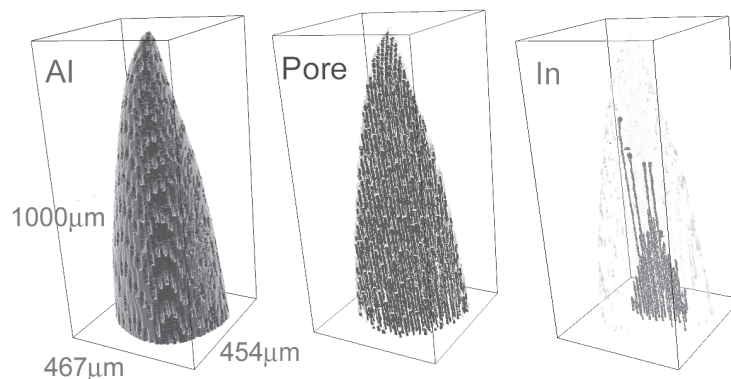


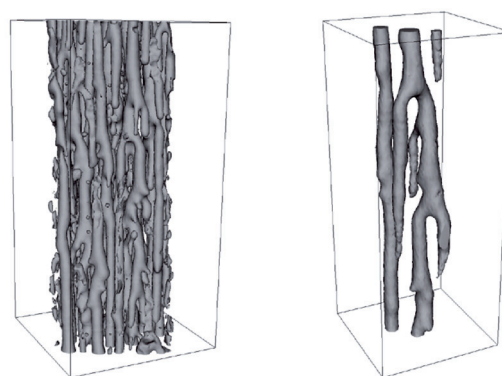
Fig.1 Reconstructed images of the micro X-ray CT. (a) Outlook, (b) pores and (c) In rods of the Al-10at%In alloy specimen.

2003B の課題において測定された Al-In 合金から In を抜き出して作製された多孔体である。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、マイクロ X 線 CT により確認された。このようなミクロンオーダーのポアの連続性などを評価する手法としては、マイクロ X 線 CT が現在唯一である。

提案している手法は、磁場中での偏晶合金の一方向凝固組織を利用している。偏晶合金には、Al-In 合金以外にも、Cu-Pb 合金もある。Cu は触媒にも利用される金属であり、マイクロ、ナノポーラス銅の形成は、プロセスの開発だけでなく、応用面からも興味を持たれる。本課題では、Cu 系多孔体を作製する手法を開発することを目指し、Cu-Pb 合金、Cu-Pb-Al 合金の偏晶凝固組織の 3 次元構造観察を行い、高アスペクト比のポアを有した多孔体 Cu の形成の可能性を明らかにした。

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、Cu, Pb 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 ピクセルの透過像を



(a)

(b)

Fig.2 Reconstructed images of the Cu-15.5at%Pb alloy unidirectionally solidified at a magnetic field of 10T. Size: (a) 250x250x400 μm^3 , (b) 100x100x250 μm^3 . Growth direction: from bottom to top.

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。

Fig.2 は Cu-15.5at%Pb 合金の一方向凝固組織を CT 撮影し、Pb 相を抜き出した 3 次元像である。磁場を印加することにより、Pb 相も連続的に成長していることが CT により明らかになった。さ

らに、Fig.1 の In 相と比較すると、Pb 相のロッドには多数の枝分かれがあることが明らかになった。Fig.2(b)は枝分かれ部分を拡大した 3 次元像である。下から上が成長方向であり、新しい Pb ロッドが形成され、Pb ロッドは成長方向に結合する様子が観察された。

Al-In 合金に比べて、ロッドが乱れている部分が多く見られたが、すべて Pb ロッドが成長方向に結合することに生じている。これは 3 次元構造の観察を行って始めて明らかになった。Cu-Pb 系の偏晶凝固機構を考える上で、貴重な事実である。

これらの観察をもとに、Cu-Pb-Al 3 元系偏晶合金の一方向凝固を行った。Al の添加により、Pb 相の枝分かれが顕著に少なくなり、数ミクロン径の Pb ロッドが連続的に成長することが明らかになった。したがって、多孔体 Cu を作製するには、Cu-Pb 2 元系よりも Cu-Pb-Al 3 元系合金の方が適していると考えられる。

今回の成果をふまえ、今後以下の課題について取り組む予定である。

1) Cu-Pb-Al 偏晶合金の一方向凝固の成長機構 (Cu-Pb 合金と比較し、規則的なロッドが形成される機構) の解明

2) Cu-Pb-Al 一方向凝固組織から Pb 相を選択的除去し、多孔体を形成する電気化学プロセスの開発

3) 多孔質 Cu の作製とポアなどの評価

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.
- [2] H.Yasuda, I.Ohnaka, S.Fujimoto, A.Sugiyama, Y.Hayashi, M.Yamamoto,

A.Tsuchiyama, T.Nakano, K.Uesugi, Solidification Processes and microstructures: A symposium in Honor of Wilfried Kurz, Ed. By M.Rappaz, C.Beckermann, R.Trivedi, TMS, (2004) p.251-256.