

# 凝固研究チーム活動報告

奥谷 猛<sup>1</sup>, 小野弘道<sup>1</sup>, 富田祥平<sup>1</sup>, 堀口亮太<sup>1</sup>, 室井良太<sup>1</sup>, 仲沢達也<sup>1</sup>, 永井秀明<sup>2</sup>,

後藤 孝<sup>3</sup>, 塗 溶<sup>3</sup>, 早川泰弘<sup>4</sup>, 稲富裕光<sup>5</sup>, 尾崎俊二<sup>6</sup>

横浜国立大学大学院環境情報研究院<sup>1</sup>, 産業技術総合研究所<sup>2</sup>, 東北大学金属材料研究所<sup>3</sup>, 静岡大学電子工学研究所<sup>4</sup>, 宇宙科学研究所<sup>5</sup>, 群馬大学工学部<sup>6</sup>

## Report of the Research Team on Solidification

*Takeshi Okutani<sup>1</sup>, Hiromichi Ono<sup>1</sup>, Shouhei Tomita<sup>1</sup>, Ryota Horiguchi<sup>1</sup>, Ryota Muroi<sup>1</sup>, Tatyua Nakazawa<sup>1</sup>, Hideaki Nagai<sup>2</sup>, Takashi Goto<sup>3</sup>, Tu Rong<sup>3</sup>, Yasuhiro Hayakawa, Yukou Inatomi and Shunji Ozaki*

<sup>1</sup>Graduate School of Environment & Information Sciences, Yokohama National Univ., <sup>2</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, <sup>3</sup>Institute of Materials Science, Tohoku Univ., <sup>4</sup>Research Institute of Electronics, Shizuoka University, <sup>5</sup>Institute of Space and Astronautical Science, <sup>6</sup>Faculty of Engineering, Gunma University

E-mail: okutani@ynu.ac.jp

**Abstract:** The research team on solidification was organized for researching the control of crystalline and structural orientation to improve its performance by use of unidirectional solidification, splat solidification in microgravity and electromagnetic levitation. In 2010, we report the synthesis of SiGe thermoelectric material with phase selection and structural orientation, the synthesis of Half-Heusler ZrNiSn with phase selection and crystalline and structural orientation by unidirectional solidification in microgravity, the synthesis of homogeneous Chalcopyrite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  by splat-solidification in microgravity, elucidation of activation for hydrogen storage alloy to improve the amount of hydrogen storage by use of capillary effect in microgravity, and properties of SiGe thermoelectric material solidified from undercooled melt by EML.

**Key words;** Unidirectional solidification, SiGe thermoelectric material, Half-Heusler alloy, ZrNiSn, Chalcopyrite,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , Hydrogen storage alloy, Capillary effect, Undercooled melt, Electromagnetic levitation, Crystalline orientation, Microstructure, Microgravity

### 1. はじめに

微小重力環境下では融液中の熱対流は抑制され、微小な力が大きな効果を持つ等の特異な環境である。方向性を持った温度勾配のもとで凝固を行う一方向凝固を微小重力環境下で行うことにより、結晶方位、組織の配向の制御も可能となるものと考えられる。今年度は、微小重力下の一方向凝固により SiGe 熱電材料の組織配向の制御を行った。その結果、断面が楕円形のセル状構造の長軸が並んだ組織の生成でき、凝固方向と凝固方向に垂直な方向の熱伝導度、電気伝導度に異方性が見いだされた。高性能化が期待できる。熱電材料として期待されているハーフホイスラー合金では、微小重力環境を利用することによって、結晶・組織の制御が可能か。また、結晶・組織がどのように熱電材料の性能指数に影響を与えるかを検討した。均質な融液からのスプラット凝固によ

り粒界のない均質なカルコパイライトの一種である  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の合成を行った。均質な凝固物が得られ、これをターゲットとするレーザアブレーション法により、高品質な薄膜が合成できる。TiCrV 系 BCC 合金は、高い水素吸蔵量を持ち、有望な実用レベルの水素吸蔵合金と期待されているが、水素吸蔵する前に合金の活性化が必要である。合金の活性化処理として、急冷が行われるが、急冷による合金表層域のひび割れであることを微小重力下で顕著に現れる Capillary 効果を利用して明らかにした。過冷度の異なる融液の凝固によって凝固組織が変化する。過冷却が得やすい静磁場印加電磁浮遊装置を用いて B ドープ SiGe の熱電特性を調べた。

### 2. 微小重力下での SiGe の一方向凝固

P を 1at% ドープした  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  及び  $\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30}$  につい

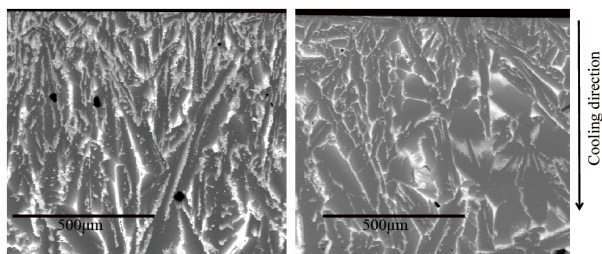


Fig.1 Microstructure of section surface along the solidification direction of  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  (1 at% P) solidified unidirectionally in 1g and  $\mu\text{g}$ .

Table 1. Anisotropy of electrical conductivities of  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  (1 at% P) at various temperatures.

	600K	700K	800K	900K	1000K	1100K
↓方向	661	638	625	551	415	235
→方向	501	487	359	316	288	284
異方率	1.32	1.31	1.74	1.75	1.44	0.82

Table 2. Thermal properties of  $\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30}$  (1 at%P) solidified unidirectionally in  $\mu\text{g}$ .

T (K)	$\kappa$ ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$\sigma$ ( $\text{S cm}^{-1}$ )	S ( $\mu\text{V K}^{-1}$ )	P ( $10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ )	ZT (-)
600	4.61	448	-226	2.29	0.298
700	4.42	393	-262	2.69	0.426
800	4.32	306	-290	2.58	0.478
900	4.22	287	-310	2.76	0.589
1000	4.34	282	-330	3.08	0.710

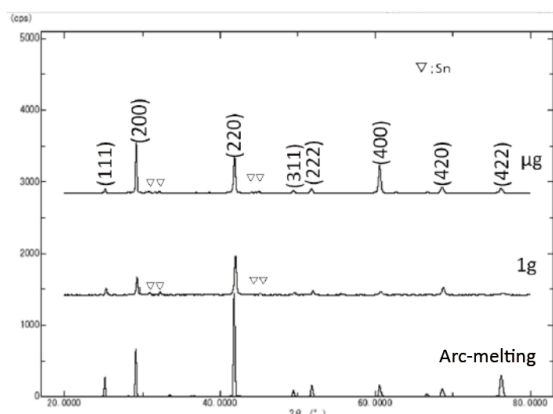
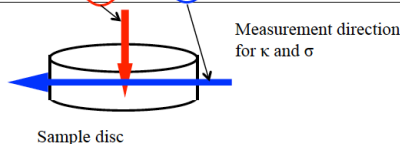


Fig.2. X-ray diffraction patterns of the surface contacted Cu chill block of ZrNiSn Half-Heusler alloy solidified unidirectionally in  $\mu\text{g}$  and 1g, and arc melted.

Table 3. Electrical conductivities of ZrNiSn Half-Heusler alloys solidified unidirectionally in  $\mu\text{g}$  and 1g, and anisotropy of ZrNiSn solidified in  $\mu\text{g}$ .

	500K	600K	700K	800K	900K	1000K
$\sigma$ ( $\mu\text{g}$ )	699	862	949	1000	1148	1092
$\sigma$ ( $\mu\text{g}$ →)	423	476	601	702	733	809
$\sigma$ ( $\mu\text{g}$ ) $\sigma$ ( $\mu\text{g}$ →)	1.65	1.81	1.58	1.42	1.57	1.35
$\sigma$ (1g)	775	885	713	846	844	849

$\sigma$  ( $\mu\text{g}$ ) [Scm-1]: Electrical conductivity of sample parallel to the cooling direction in  $\mu\text{g}$ .  
 $\sigma$  ( $\mu\text{g}$ →) [Scm-1]: Electrical conductivity of sample perpendicular to the cooling direction in  $\mu\text{g}$ .  
 $\sigma$  (1g) [Scm-1]: Electrical conductivity of sample parallel to the cooling direction in 1g.

て、2m 落下塔を用いて一方向凝固を行った。Fig.1 に  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  の  $\mu\text{g}$  と 1g 下での一方向凝固により得られた組織を示した。断面が楕円の粒界の中心部は Si リッチで、Ge は粒子の外に押し出され粒界近くに存在することが分かった。両環境下で粒界の長軸がほぼ並んだ組織が得られたが、 $\mu\text{g}$  下の方が粒界は大き

かった。Table 1 に 1g の試料の↓方向（粒界の長軸方向）と→方向（粒界の短軸方向）の電気伝導度を示した。長軸方向に並んだ組織の方が電気伝導度は大きかった。 $\mu\text{g}$  の試料では径が 10mm×厚さ 1mm で、長軸方向の電気伝導度を測定できなかったが、同じ異方性があると考えられる。Table 2 には  $\mu\text{g}$  下一方向凝固を行った P を 1at% ドープした  $\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30}$  の熱電特性を示した。0.46s と短い  $\mu\text{g}$  環境下で行ったので、試料のサイズは径 10mm×0.58mm のディスク状で、熱伝導度と電気伝導度は Table 2 の図に示したような方向でしか測定できなかった。1g の試料と同様な異方性が  $\mu\text{g}$  の試料でもあった場合、無次元の性能指数(ZT)は 1000K で 1.08 となると考えられる。

### 3. 微小重力下の一方向凝固による ZrNiSn ハーフホイスラー合金の合成

Zr-Ni-Sn ハーフホイスラー合金熱電材料は、高温域の廃熱回収発電に応用が期待される材料である。一般に、アーク熔解法やそれを粉砕して焼結法によって作製されているため、結晶や組織が配向した Zr-Ni-Sn ハーフホイスラー合金の熱電特性について

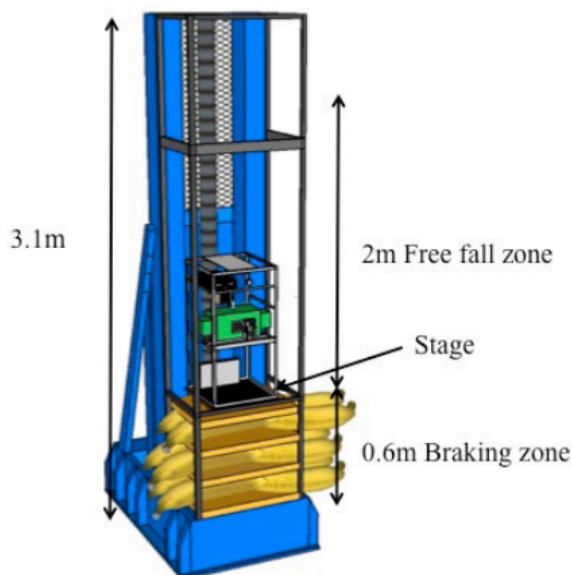


Fig.3. The 2m-drop tower.

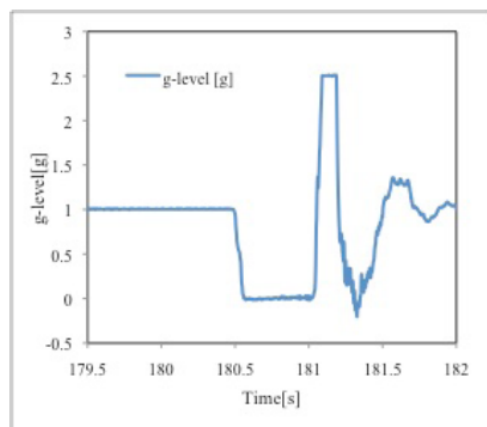


Fig. 4.  $\mu\text{g}$  level of the 2-m drop tower.

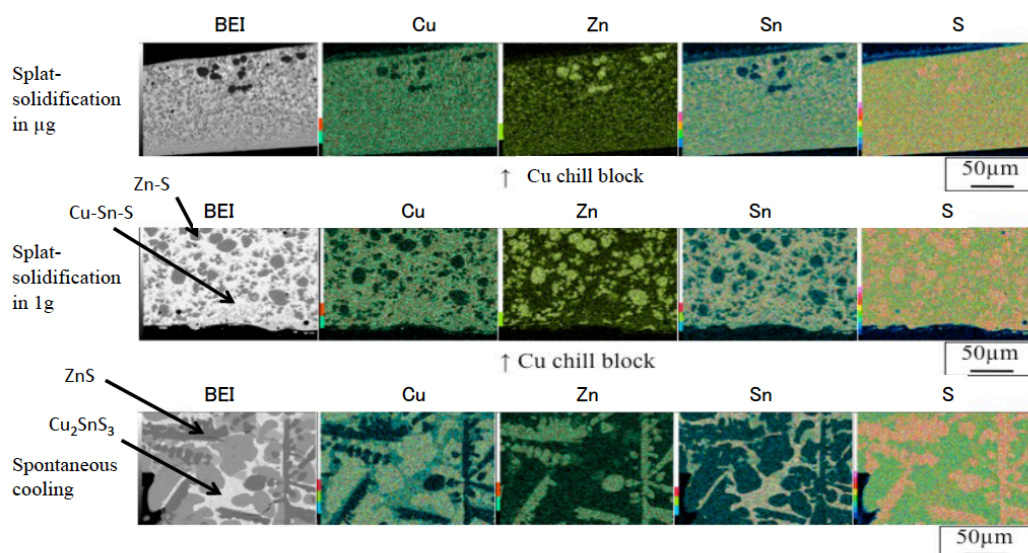


Fig.5. Backscattered electron images and elemental distributions of Cu, Zn, Sn and S of the section surface parallel to the cooling direction of samples splat-solidified in  $\mu\text{g}$ , 1g and spontaneous cooling.

検討した例は無い。2m 落下塔を用いて ZrNiSn 合金の一方向凝固実験を行った。その結果、Fig.2 に示したように  $\mu\text{g}$  試料の Cu チルに接触した面には  $\langle 100 \rangle$  に配向する傾向が見られた。ZrNiSn 合金融液と石英反応管が接触している面には  $\text{ZrO}_2$  が生成し、 $\mu\text{g}$  下では  $\text{ZrO}_2$  の (220) 面のピークが伸びている。よって直交する  $\text{ZrO}_2$  の (-111) 面のピークとほぼ同じ面間隔を持つ ZrNiSn の (200) のピークが冷却方向に成長したと考えられる。1g ではこのような現象は見られず、 $\mu\text{g}$  下は、結晶成長しやすく、配向もしやすい環境である。Table 3 には、 $\mu\text{g}$  試料の冷却方向に沿った面と直交する面の電気伝導度を示した。冷却方向、すなわち結晶配向に電気伝導度の異方性があり、 $\langle 100 \rangle$  の電気伝導度は大きかった。

#### 4. 微小重力スプラット凝固法による均質 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ の合成

カルコパイライト薄膜は、光吸収係数が大きく、変換効率の高い太陽電池として期待されている。代表的なカルコパイライト化合物は  $\text{CuInSe}_2$  であるが、In は資源的に、また、Se は毒性の点で問題となっている。資源的に問題が無く、無毒の元素からなる  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  が注目されている。薄膜はスパッタリング法やレーザアブレーション法で作製されるが、高品質な膜を作製するには、単結晶もしくは均質な組成で粒界のない多結晶のターゲットが必要である。Fig.3 に実験に使用した 2-m 落下塔を示した。Fig.4 には 2-m 落下塔で得られる微小重力レベルを示した。この装置で、0.46s、 $10^{-2}\text{g}$  の微小重力環境が得られる。0.46s の自由落下中は  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の融液は対流が抑制され、均質である。自由落下後の制動重力は 3.2g であった。この制動を利用して均質な融液を Cu チルプ

ロックに衝突させる微小重力スプラット凝固を行った。Fig.5 にスプラット凝固を  $\mu\text{g}$  下と 1g 下で行い、得られた凝固物の元素分布を示した。また、放冷により得られた凝固物についても示した。 $\mu\text{g}$  試料では、粒界のない均質な  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  が得られた。

#### 5. 微小重力環境を利用する Ti-Cr-V 系 BCC 水素吸蔵合金の活性化メカニズムの解明

Ti-Cr-V 系体心立方晶合金は高い水素吸蔵量を示す合金として期待されている。単に合金を凝固しただけでは全く水素吸蔵を示さない。急冷などにより表面構造を変える活性化処理によって、水素吸蔵合金として使用可能になる。活性化処理のひとつに  $1400^\circ\text{C}$  に加熱した合金を氷水に投入する方法がある。この方法では、合金表面に細かいクラックが生成する。このクラックの役割を解明するために、 $\mu\text{g}$  下で Cu メルトと活性化後の合金を接触させ、 $\mu\text{g}$  下の Capillary effect により、クラック内部まで Cu を侵入させた。Fig.6 1g 下では Cu は凝集し、合金クラック内部まで侵入しなかった。Cu をクラック内部まで侵入させた合金は全く水素を吸蔵しなかった。

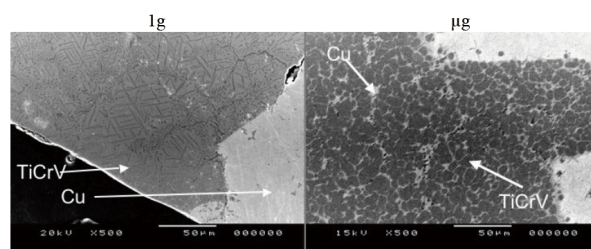


Fig. 6. Microstructure of Ti-Cr-V BCC alloy contacted with 20wt% Cu melt in 1g and  $\mu\text{g}$ . Ti-Cr-V BCC alloy heated at  $1400^\circ\text{C}$  in Ar was activated by dumping to ice-water.



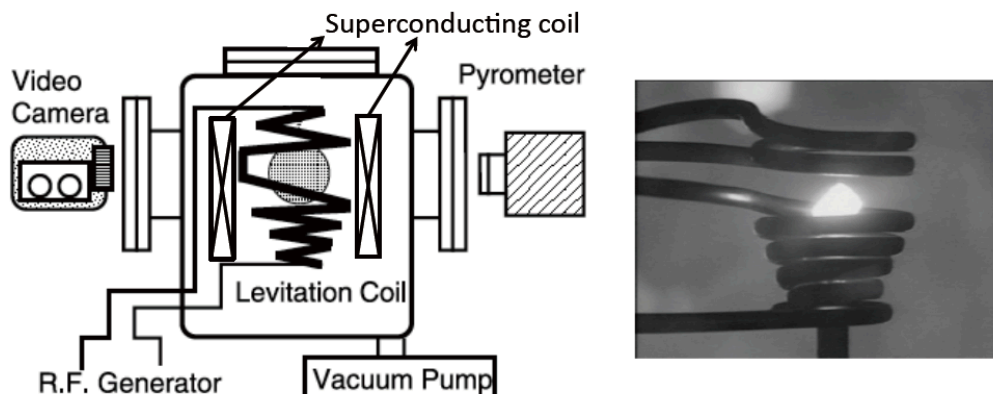


Fig. 7. Schematic illustration of a levitation apparatus by simultaneous imposition of the static and alternating magnetic field.

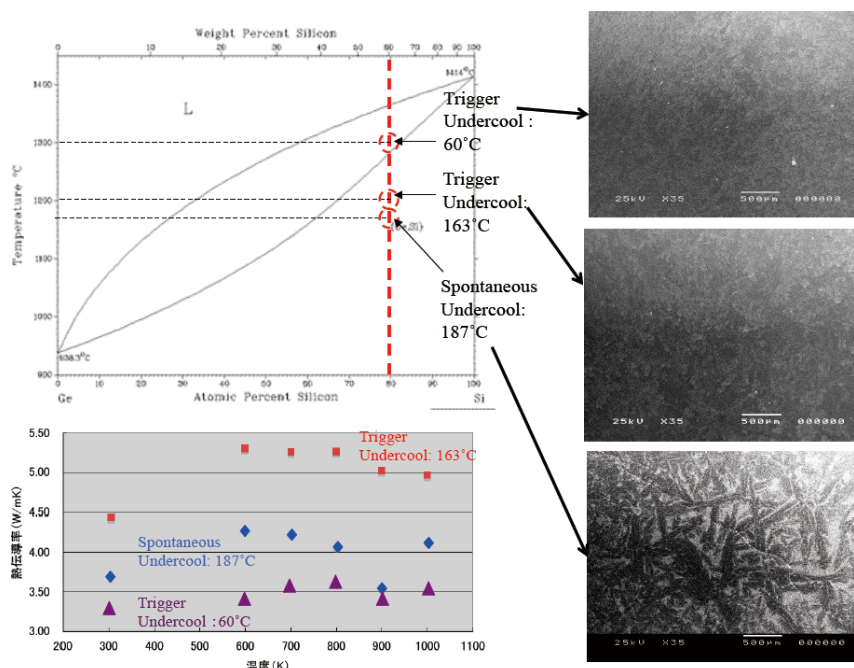


Fig. 8. Microstructures and thermal conductivities of  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  (5at% B) solidified from various undercooled melts.

## 6. 静磁場印加電磁浮遊装置による SiGe 熱電材料の過冷却融液からの凝固

直流磁場方向と平行な回転軸の回転には融液内に制動が生じないが、垂直方向の回転を押さえることができる静磁場印加電磁浮遊装置(Fig.7)を用いて、擬似微小重力環境下のもとで 1at%B を添加した  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  の無容器凝固を行った。Fig.8 に二つの過冷却度と自発凝固した試料について、トリガーを与えた方向と同じ方向（静磁場の方向に垂直な方向）に切り出した断面の組織を示した。自発凝固で過冷却度 187°C では、3. で述べた組織がランダムに並んだ組織であった。トリガーを用いて過冷却度 163, 60°C の試料では、セル状の組織で、過冷却度が 60°C と小さい方がセルは細かく、均質性が増加する傾向があった。Fig.8 には過冷却度の異なる試料の熱伝導

度の結果も示した。過冷却度が小さく均質性の組織の方が、熱伝導度は小さい値を示した。

## 7. まとめと今後の方針

SiGe 熱電材料, ZrNiSn ハーフホイッスラー合金, カルコパイライト  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の組織, 結晶方位, 均質性の制御にとって  $\mu\text{g}$  環境は非常に有効な手段であることがわかったが, 利用した  $\mu\text{g}$  環境の時間は短く, 材料としての特性評価が可能なサイズの試料は得られなかった。長時間の  $\mu\text{g}$  環境は必要である。静磁場印加電磁浮遊装置では, 擬似  $\mu\text{g}$  環境下での実験が可能で, 今後は電磁浮遊装置での実験を行っていく。

カルコパイライト半導体  $\text{AgGaSe}_2$  のロケット実験に向けて, 予備実験を行う。