

凝固 WG 活動報告

奥谷 猛¹、小野弘道¹、富田祥平¹、堀口亮太¹、室井良太¹、仲沢達也¹、永井秀明²、

間宮幹人²、後藤 孝³、塗 溶³

横浜国立大学大学院環境情報研究院¹、産業技術総合研究所²、東北大学金属材料研究所³

Report of the Research Working Group on Solidification

Takeshi Okutani¹, Hiromichi Ono¹, Shouhei Tomita¹, Ryota Horiguchi¹, Ryota Muroi¹, Tatuya Nakazawa¹, Hideaki Nagai², Mikito Mamiya², Takashi Goto³ and Tu Rong³

¹Graduate School of Environment & Information Sciences, Yokohama National Univ., ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ³Institute of Materials Science, Tohoku Univ.

E-mail: okutani@ynu.ac.jp

Abstract: The research working group on solidification was established for researching the control of crystalline and structural orientation to improve its performance sufficiently by use of unidirectional solidification in microgravity. In 2009, we report the mechanism of phase selection and crystalline and structural orientation for iron-rich SmFe_2 solidified unidirectionally in microgravity. To elucidate the effect of microgravity for solidification behavior, the unidirectional solidification of half-Heusler compound, ZrNiSn , was carried out with drop tower experiments with various duration of microgravity.

Key words; Unidirectional solidification, Laves phase intermetallic compound, Half-Heusler compound, 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。結晶方位、組織配向を制御することにより、超磁歪材の場合は磁歪方向への結晶方位、組織を並べることにより、高性能化が達成できる。また、熱電材料として利用されるハーフホイスラー合金では、結晶・組織の方向によって、熱電材料の性能指数に影響を与える電気伝導度や熱伝導度を最適化し、高性能化が達成できる。本年度は、Sm-Fe 系 Laves 相超磁歪材で微小重力下での一方向凝固により、 $\langle 111 \rangle$ に配向した SmFe_2 シート状デンドライトとシート間に Fe リッチ相から成る組織が生成するメカニズムを明らかにした。また、 ZrNiSn ハーフホイスラー合金の微小重力下における一方向凝固で、均質な $\langle 111 \rangle$ に配向した ZrNiSn が合成できることを見いだしたが、凝固が完結しない落下塔を用いて得られる短時間微小重力下でも得られることについて考察を行った。

2. Sm-Fe 系 Laves 相超磁歪材

融液内の対流が抑制され、微小な力が大きい効果をもたらす微小重力環境を利用して、磁歪率が大きく、繰り返し使用時に発生する応力による超磁歪材の破壊を防ぐ組織を持つ SmFe_2 超磁歪材の合成を目的に、Fe を過剰に含む SmFe_2 を用いる一方向凝固によって合成に成功した。その組織は、 $\langle 111 \rangle$ に配向した SmFe_2 シート状デンドライトとシート状デンドライト間に鉄リッチ相からなる Fig.1 に示した組織

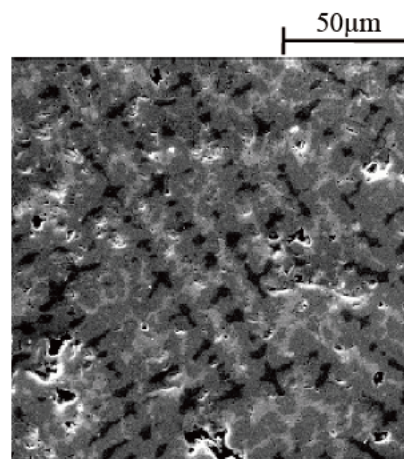


Fig.1. Microstructure of Fe-rich SmFe_2 solidified unidirectionally in microgravity.

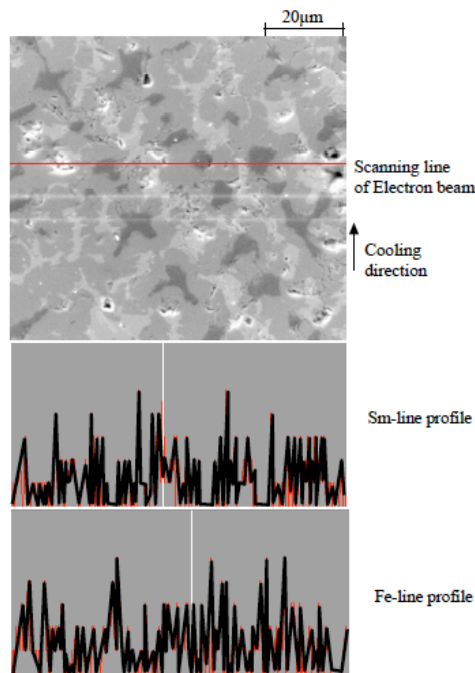


Fig. 2. SEM and Sm- and Fe-line profiles of Sm-7Fe solidified in μg obtained by the drop tower.

The surface parallel to the cooling (solidification) direction was observed.

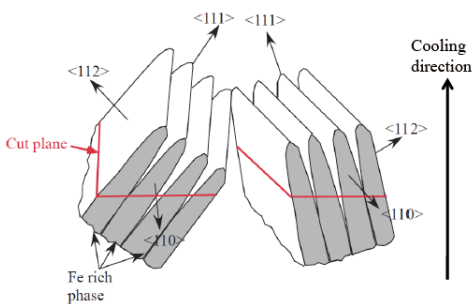


Fig.3. Diagram of sheet dendrite growth in Fe-rich SmFe_2 solidified unidirectionally in μg .

であった。Fig.2には、SmとFeのラインプロファイルを示してある。白色部にはSmが多く含まれていることから SmFe_2 シート状 dendrait、黒白色部では、鉄が多く含まれていることからFeリッチ相である。組織観察、試料断面の元素分布、試料冷却面と冷却（凝固）方向に平行な面のXRD分析結果から、Fig.3に示したような冷却方向に対し、 $\langle 111 \rangle$ に配向した SmFe_2 シート状 dendraitがわずかに傾いているものと考えられる。

Fig.4に示したSm-Fe相図から、Sm-7Fe組成の融液からは $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ と SmFe_3 が生成し、 SmFe_2 は生成しない。しかし、微小重力下での一方向凝固では、 SmFe_2 が主相の結晶性化合物として生成した。微小重力下では融液が冷却され、まず、最初に、初晶のFeが析出する。Feは dendrait構造をとる。微小重力下では融液内の対流が抑制され、対流による物質移動が抑制される。Fe dendraitが析出すると、 dendrait部に存在したSm成分は外側へと押しやられ、 dendraitの外側（ dendrait間）にSmとFeが反応し、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ が生成する。微小重

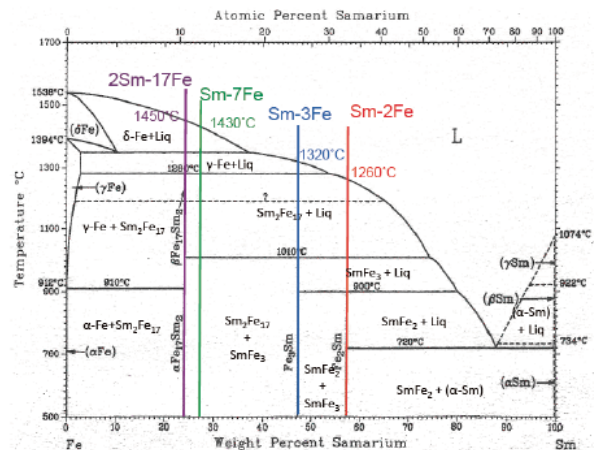


Fig.4. Phase diagram of Sm-Fe system.

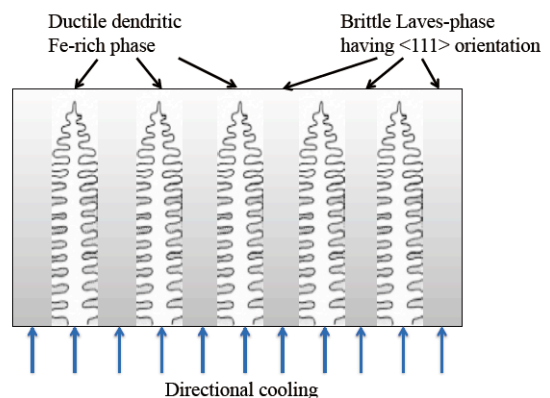


Fig.5. High performance ideal Laves-phase magnetostrictive material.

力下では融液内の対流は抑制されるので、融液内の dendrait部から押し出されたSmは融液内で均一な濃度にならず、すなわち、ミクロ偏析が起こり、押し出された部分でのSm濃度が高くなり、その濃度は、 SmFe_2 へと変換するのに十分な濃度となる。その結果、 SmFe_2 が生成すると考えられる。Fig.4の相図によれば、冷却が進み、温度が 1280°C 以下になると dendrait表面は濃度差により拡散してきたSmとFe dendraitが反応し、Feリッチ相である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ などが生成してくる。このようにFe dendrait間に SmFe_2 シート状 dendraitが生成し、Fe dendraitはFeリッチ相になり、その結果、Fig.5に示したようなSm-7Fe組成の融液の微小重力下での一方向凝固から、 SmFe_2 シート状 dendraitとシート状 dendrait間にFeリッチ相からなる組織が得られたと考えられる。

3. ハーフホイスラー合金の一方向凝固

微小重力下での融液の一方向凝固によって結晶構造や組織の配向性の制御が可能になってきた。これにより従来の無配向な材料より高機能な性能の発現が期待できる。10m落下塔で得られる1.43s間の 10^{-3}g の微小重力下でZrNiSnハーフホイスラー合金の融液を一方向凝固することにより、凝固方向に $\{111\}$ が配向することを見いだした。ZrNiSnの融点は $1670\sim 1708\text{K}$ と報告されており、微小な組成の

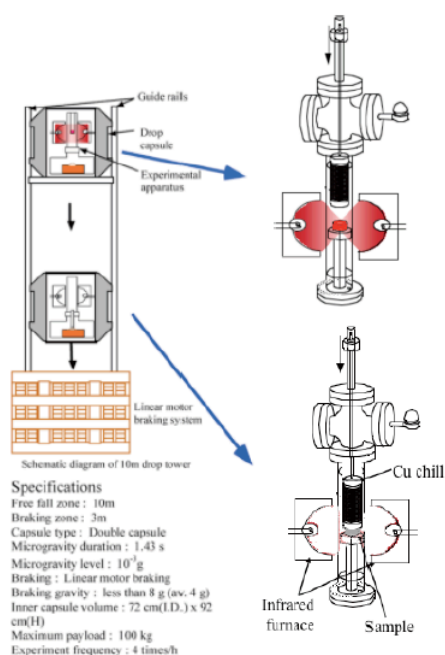


Fig.6. 10m drop tower and unidirectional solidification apparatus.

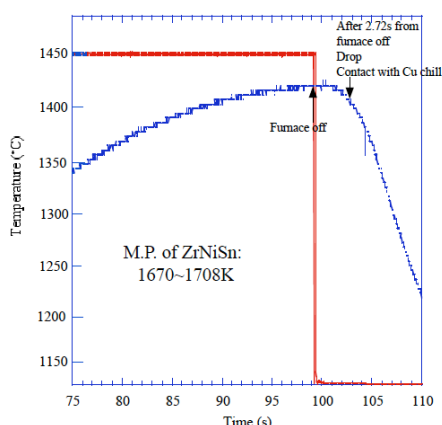


Fig.7. Cooling curve of ZrNiSn melt in the first 0.45 seconds microgravity.

ずれと酸化により、融点は大きく変化する。本研究では、目視により融解を確認後、凝固させた。用いた装置は Fig.6 に示した。この装置を落下カプセルに搭載し、落下前に試料の融解を確認し、落下させ、一方向凝固を行った。冷却曲線を Fig.7 に示した。冷却曲線から溶融確認後、直ちに冷却が始まらず、1.23s（落下後、0.2s 後に炉への通電を停止）で、試料全体は凝固していないと予想され、Cu チルに接触している部分のみが凝固が始まっていると予想できる。ZrNiSn の<111>の配向は、微小重力下で凝固が完結することは必要なのか、あるいは、凝固の初期過程（核生成）が微小重力下で行われることが必要であり、核生成後の結晶成長の配向には、微小重力環境は影響しないかどうかを確かめるために、融液に Cu チルが微小重力下で接触する時間を、1.23、0.93、0.63、0.33s と変化させて一方向凝固を行い、冷却面を XRD 分析を行い、<111>配向の挙動を調べた。

凝固前試料は、アーク溶解した ZrNiSn バルクを粉

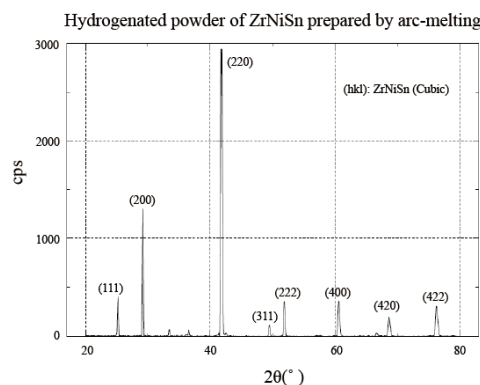


Fig.8. XRD patterns of hydrogenated powder of ZrNiSn prepared by arc-melting.

砕し、酸化物を除去するために 1000°C CH_4 気流中で還元し、ペレットにした試料を凝固前試料とした。水素還元後の ZrNiSn 粉体の XRD 結果を Fig.8 に示した。Fig.9 には、凝固初期段階の 1.23、0.93、0.63、0.33s 間を微小重力環境で行わせて得られた試料の XRD 結果を示した。0.33s の XRD は、水素還元 ZrNiSn 粉体と同じ XRD パターンで、1g 下で一方向凝固したと考えられ、0.33s では、まだ凝固は始まっていないことがわかる。0.66~1.23s では、同程度に<111>配向が観察され、核生成が微小重力下で行われることにより、その後の結晶成長が、1g 下で進行しても配向には影響しないことが明らかになった。ただし、微小重力下で核生成を行わせるためには急速冷却が必要で、おおきい結晶を育成するには十分な時間の微小重力環境ではない。

4. まとめと今後の方針

微小重力環境下でラーベス相金属間化合物である Sm-7Fe の一方向凝固を行い、結晶配向は磁歪方向である<111>で、組織は SmFe_2 シート状デンドライトとシート間に Fe リッチ相から成り、磁歪発生時に生じる応力が Fe リッチ相に富む延性により、大きい磁歪によっても破壊されない超磁歪材が微小重力環境でのみ作製できることを示した。相図によれば、Sm-7Fe 組成の融液からは、 SmFe_2 が生成しないが、微小重力下での融液内の対流の抑制に起因する物質移動の抑制とこれによって引き起こされるミクロ偏析により、 SmFe_2 が生成することがわかった。 SmFe_2 シート状デンドライトとシート間に Fe リッチ相からなる組織が生成するメカニズムを明らかにし、微小重力環境下でのみこのような組織が得られることが明らかになった。

凝固初期に及ぼす微小重力環境の影響を検討するために、微小重力時間が異なる凝固初期の結晶配向の検討を行った。核生成を微小重力下で行わせることにより、結晶配向が決定され、その後の結晶成長過程でも結晶配位が反映されることが明らかになった。

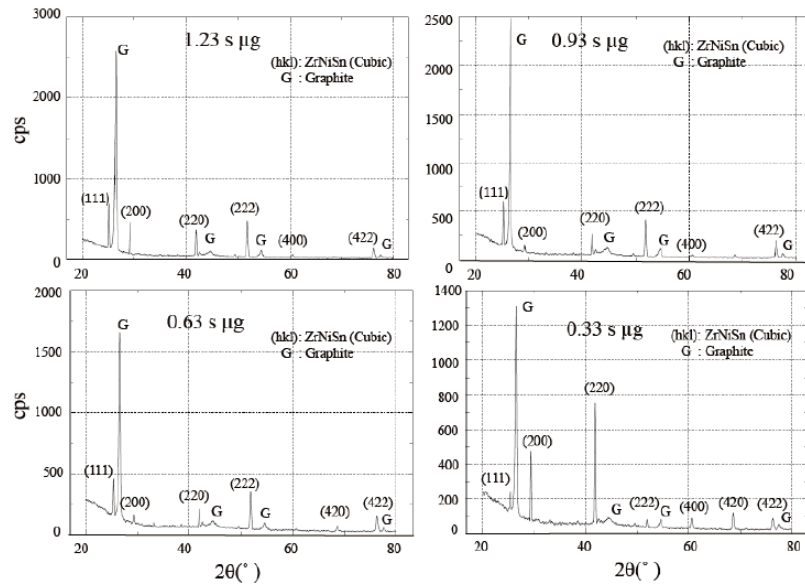


Fig.9. XRD patterns of surface contact with Cu chill of ZrNiSn solidified in the first various duration μg . When solidification on the first stage (nucleation) occurs in μg , $\langle 111 \rangle$ crystalline orientation appears in the unidirectional solidification of ZrNiSn.

今後は、微小重力環境を利用することにより結晶・組織制御が可能になった知見を基に、Tb-Dy-Fe超磁歪材の結晶・組織制御を行う。また、熱電材料であるハーフホイスラー合金の結晶・組織制御を行い、n型、p型半導体を作製して熱電材料の評価を行う。カルコパイライト半導体 AgGaSe_2 のロケット実験の準備を行う。