

凝固 WG 活動報告

奥谷 猛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, 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 2008, we report the results for magnetostrictive materials of Sm-Fe Laves phase intermetallic compound, half-Heusler alloy and Zn-Sb semiconductor.

Key words: Unidirectional solidification, Laves phase intermetallic compound, Half-Heusler alloy, Semiconductor, 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や化合物半導体では、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、ZrNiSn ハーフホイスラー合金、Zn₄Sb₃ 熱電半導体について検討した。

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、シート状デンドライトが重なり冷却方向に長軸が配向した組織で、冷却方向に〈111〉の結晶方位に配向した TbFe₂、SmFe₂、Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.9} (Terfenol-D) の製造に成功した。微小重力下で作製した超磁歪材は今まで報告されてきた値より大きく、世界の最高値をいずれも示し、また、外部磁場の応答性も大幅に改善された。しかしながら、Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.9} の結果では、0.1T の磁場中で微小重力下凝固させた場合、Fig.1 に示したようなクラックが観察され、磁歪材として性能を発揮しな

くなった。この傾向は 370mT の磁場中での凝固でも観察され、磁場の影響により Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.9} 内に導入された内部応力によるものと考えられる。Sm-Fe 系の超磁歪材も従来法で作成された SmFe₂ 超磁歪材よりも磁歪率が大きく、繰り返しの磁歪による応力を受けるとクラックが発生することが予想される。本研究では、今までの Sm-Fe₂ 超磁歪材の微小重力下一方向凝固実験で得られた組織はシート状デンドライトであった。Fe 成分を量論量よりも多く添加した試料の一方向凝固からは、デンドライト間に鉄リッチな相が析出し、この相が磁歪材に延性に与えると考えられる。実験の結果、微小重力環境下で組成がラーベス相よりも Fe が多い Sm-7Fe の一方向凝固によって、Fig.2 に示したようなシート状デンドライトのラーベス相とシート間に鉄リッチ相から成る Sm-Fe 系超磁歪材の合成に成功した。シート状デンドライトには Sm と Fe が検出され、シート間の Fe リッチ相では Fe 成分が多く存在している。この超磁歪材は、従来の希土類リッチの超磁歪材よりも大きい磁歪率を示した。

微小重力環境が凝固に及ぼす影響を明らかにする目的で、10m 落下塔と航空機実験で Sm/Fe= 1/2, 1/3, 1/7, 2/17 の 4 種の組成比を持つ

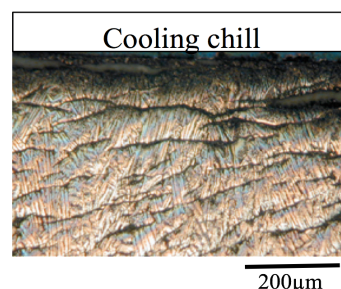


Fig.1. Cracks in Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.9}.

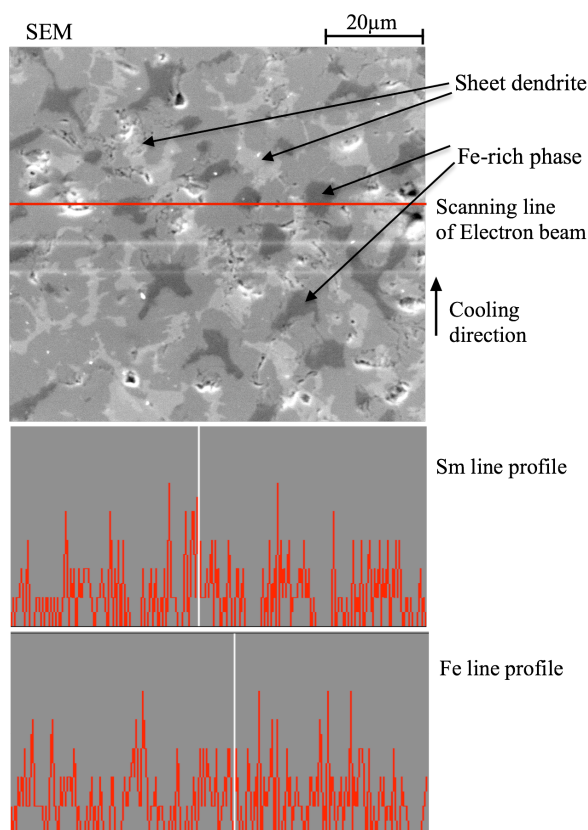


Fig.2. SEM and Sm and Fe line profiles of Sm-7Fe solidified in microgravity with magnetic flux of 0T perpendicular to the cooling direction and magnetic flux.

試料の一方方向凝固を行い、ラーベス相金属間化合物の相分離に及ぼす対流（微小重力）の効果を検討した。落下塔の微小重力レベルはほぼ $10^{-3}g$ のレベルに維持されている。航空機実験の微小重力レベルは $0.1g \sim -0.02g$ の間で変化していた。落下塔の微小重力時間は 1.43s で、航空機の 20s と比べ非常に短い。

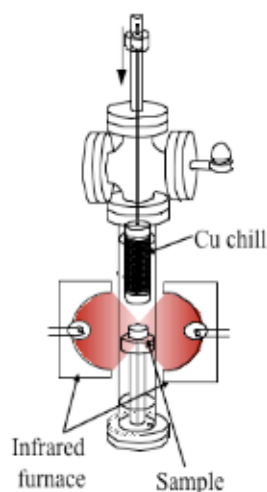


Fig.3. Schematic diagram of unidirectional solidification equipment.

落下塔では融液から Fe の核が生成し、Fe 核と融液内の Sm 成分との反応が生じる。Fe 核の周りには、まず、最も Sm 含有率の高い $SmFe_2$ 核ができると考えられる。これは固体の Fe 核同士が衝突し、核が大きくなるよりも Sm 融液との反応が生じるためである。その後、核の周りに多量にある固体の Fe 核とにより、相図による平衡組成である Sm_2Fe_{17} + 融液の析出まで進む。微小重力環境下では対流による物

質移動が妨げられるので、Fe 核と Sm 融液の反応で生成する $SmFe_2$ が結晶相として残り、Fe 核の物質移動が必要な Sm_2Fe_{17} 相の生成が起こりにくい。最終生成物は $SmFe_2$ 、 Sm_2Fe_{17} 、Fe であったので、超磁歪相である $SmFe_2$ の組織や結晶配向は初期の Fe の核生成の影響が大きいと考えられる。航空機では完全凝固まで微小重力下で行うことができ、最終結晶性生成物も落下塔と同様であったが、微小重力の変動により、シート表面の凹凸、気泡の残留により、磁歪率は落下塔より低く、結晶方位も観察されなかったと考えられる。

落下塔と航空機の大きい差である微小重力の質は磁歪率、結晶方位の結果から影響は非常に大きい。

3. ハーフホイスラー合金の一方方向凝固による配向制御と特性

微小重力下での融液の一方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的性能の発現が期待できる。ここでは、金属元素からなる熱電材料として有望視されている Zr-Ni-Sn 系ハーフホイスラー合金について、微小重力下での一方方向凝固による配向制御を試み、その微細構造と特性について調べた。

Zr, Ni, Sn を当量となるように秤量し、アーク溶解炉で溶解した。得られた合金を 200mesh 以下の粒子に粉砕し、10mmΦ ペレットに成形した後に 1273K、水素流通下で熱処理したものを出発原料とした。このペレットを黒鉛製の容器に入れ、一方方向凝固装置にセットした (Fig.3)。装置内は脱気後に Ar ガス 0.1MPa を充填した。試料は赤外線加熱によって加熱、熔融し、1673K 付近で完全に熔融した状態で、上方から銅製冷却チルを接触させることによって一方方向凝固を行った。微小重力実験には、10m 落下塔 ($10^{-3}g$, 1.4s) を用いた。得られた試料については、微細構造を XRD 及び SEM-EPMA によって解析し、熱電材料としての

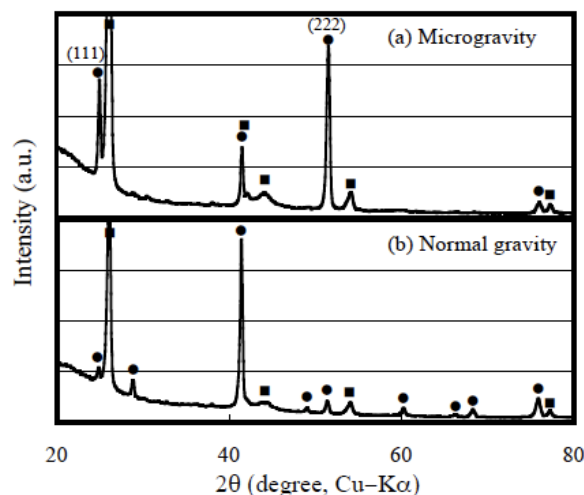


Fig.4. XRD results of ZrNiSn alloys against Cu-chill contact face
●: ZrNiSn, ■: Carbon

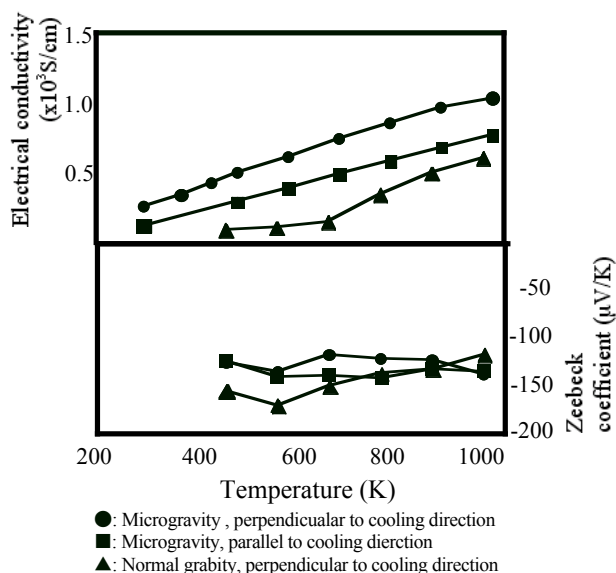


Fig.5. Thermoelectric properties of ZrNiSn alloys synthesized by unidirectional solidification.

評価として、電気伝導度とゼーベック係数の測定を行った。

一方向凝固した試料の銅チル接触面と平行方向の面の XRD 結果を Fig.4 に示す。地上で凝固した試料は粉末状態の ZrNiSn とほぼ同じ回折強度のピークが見られたが、微小重力下で一方向凝固した試料では $\langle 111 \rangle$ 方向のピークが強く現れ、チル接触面に対して $\langle 111 \rangle$ 方向に配向していることが分かった。また、微小重力下で凝固した試料の方が元素の分布状態がより均一であることも分かった。このことは、将来的に半導体特性を制御するために必要な不純物の添加が均一に行えることを示唆しており、特性の制御や向上が期待できる。更に熱電特性評価として電気伝導度とゼーベック係数を測定した結果を Fig.5 に示す。重力の有無にかかわらず、ゼーベック係数には大きな変化は見られなかったが、微小重力下で凝固した試料の方が電気伝導度が高くなっており、冷却方向と水平方向と垂直方向で違いがあることが分かった。

4. 化合物半導体の微小重力環境で得られる配向性向上と熱電特性

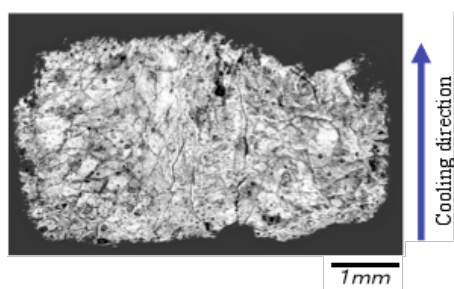


Fig.6. OM of Zn_4Sb_3 .

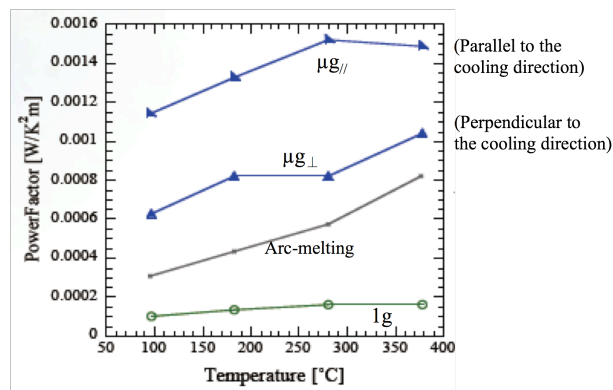


Fig.7. Power factor of Zn_4Sb_3 , synthesized in μg and 1g, and arc-melting Zn_4Sb_3 .

微小重力環境での一方向凝固による材料合成では、高度に配向させることによる飛躍的な性能向上が見られるが、その応用例は非常に少ない。本研究においては熱電材料である Zn-Sb 系化合物に注目し、配向性向上により熱電性能を実用化可能レベルまであげることを目標としている。熱電材料は廃熱による発電が可能になるだけでなく、ペルチェ効果により冷却材としても使用することができる応用性の高い材料である。Zn-Sb 系化合物は実用化されている Bi-Te 系で使用できない 300 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温域でも、熱電材料としての出力因子が高い値を示し性能指数 ZT も 1 を超えると言われているが、結晶の配向性を考慮した評価はなされておらず、微小重力試料により高性能化が期待できる。

微小重力実験は産総研の 10m 落下塔で行った。0.6g の試料を平底アンプルに真空封入し管状炉にガス急冷システムを備えた 1 方向凝固装置で 569 $^{\circ}\text{C}$ で加熱した後、落下させた。試料は落下 1.4 秒前からガスによる急冷が行われ、微小重力中で凝固した。得られた試料は各凝固方向で熱電性能を評価した。

凝固組織断面写真では 0.2mm 程度の結晶粒が見られるが配向性は不明瞭であった。(Fig.6) しかしながら、XRD 測定の結果では冷却面に垂直な面で (131) が優先的に現れた。また、熱電特性評価においては出力因子 (S^2s) において冷却面に垂直方向では出発原料より 20% 程の向上になったのに対し、水平方向では 80% を超える上昇値が得られた。(Fig.7) この値は常温での熱伝導度の文献値 0.90 [W/mK] を用いると $\text{ZT}=1.07(377^{\circ}\text{C})$ となり、この系が実用化材料になりうることを示している。正確な ZT 値を求めるために、高温での熱伝導測定を行っている。高配向性試料は微小重力中凝固で得られる特性であるが、成長方位は最優先成長方向のみとなっている。その方位を制御できればより特徴ある材料の合成が可能になるが、短時間の微小重力環境では実験条件の制限が厳しいためできていない。

5. 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-Fe 系磁歪材の一方向凝固を行い、微小重力環境下でのみ生成する組織、結晶配向を持つ磁歪材が作製できた。結晶配向は磁歪方向である $\langle 111 \rangle$ で、組織はシート状デンドライト SmFe_2 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。航空機実験では、落下塔の結果と同様な組織が得られたが、落下塔の $\pm 0.002 \text{ g}$ と比べ、航空機実験では $\pm 0.05 \text{ g}$, 20 s と時間は長い、微小重力環境の質は悪かった。その結果、航空機実験では、得られたシート状デンドライトの表面がラフで、結晶方位も明確ではなかった。磁歪率も常重力下よりは大きい値であったが、落下塔よりは低かった。結晶方位・組織が制御された超磁歪材を得るには良質な微小重力環境が必要である。良質な微小重力環境が得られる宇宙実験で大きい結晶からなる結晶方位・組織が制御された超磁歪材が合成できると予想できる。

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超磁歪材を例に、熱電材料であるハーフホイスラー合金、化合物半導体の結晶・組織制御を行い、従来の常重力下で合成された熱電材料よりも高性能であった。今後はこの熱電材料の合成に与える微小重力環境の効果を定量的に明らかにすると共に、水素吸蔵合金について水素吸蔵量に最適な結晶・組織を制御することに対する微小重力環境の効果を明らかにしていく。