

材料の高機能化に及ぼす微小重力環境の効果

永井 秀明 (AIST), 奥谷 猛 (横国大), 芦田 幹大 (横国大), 仲沢 達也 (横国大), 濱田 剛 (横国大), 長谷川 智彦 (横国大), 尾崎 俊二 (群馬大), 早川 泰弘 (静岡大), 後藤 孝 (東北大), 塗 溶 (東北大), 木下 恭一 (JAXA), 稲富 裕光 (JAXA)

Effect of microgravity on high performance of the materials

Hideaki Nagai*, Takeshi Okutani, Motohiro Ashida, Tatsuya Nakazawa, Tsuyoshi Hamada, Tomohiro Hasegawa, Shunji Ozaki, Yasuhiro Hayakawa, Takashi Goto, Rong Tu, Kyoichi Kinoshita and Hiromitsu Inatomi

*AIST, Tsukuba, Ibaraki 305-8565

E-Mail: hideaki-nagai@aist.go.jp

Abstract: The purpose of this research team is the production of the high performance materials controlled shape, texture and crystalline structure, and single crystal in microgravity, and analysis of their mechanism. In this study, the effect of microgravity on high performance of the materials produced by splat-solidification and unidirectional solidification method. When Cu-Zn-Sn-S melt was solidified by splat-solidification method, the homogeneous sample could only be obtained from the melt without any outer force in microgravity. When Zr-Ni-Sn melt was solidified by unidirectional solidification method, the samples solidified with 2 kinds of crystalline alignment along cooling direction were obtained in microgravity. These samples showed anisotropy of thermoelectrical properties.

Key words; Homogeneity, Crystalline alignment, Anisotropy, High performance, Microgravity

1. はじめに

凝固研究チームでは、凝固プロセスに微小重力環境を適用し、熱対流や重力偏析のない環境下で凝固を行い、微小重力下で今までにない形状・組織・結晶構造を持つ高機能材料や単結晶を製造するとともに、そのメカニズムを明らかにすることを目的としている。今年度は、材料の高機能化に及ぼす[1]スプラット凝固、及び[2]一方向凝固における微小重力の効果について、そのメカニズムや今後の方向性も含めて検討を行った。

[1]については、太陽電池材料として知られている CuInSe_2 のレアメタルである In と毒性元素である Se を他のコモン元素に置換した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ をスプラット凝固した際の微小重力環境の効果について検討した。

[2]については、高温用熱電材料である ZrNiSn ハーフホイスラー合金の配向制御に及ぼす微小重力環境の効果について検討した。

2. 実験

2.1 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ のスプラット凝固

$\text{Cu:Zn:Sn}=2:1:1(\text{at}\%)$ の合金試料をカーボンコートした石英ガラス製ノズルに入れ、赤外線炉で加熱し、硫黄雰囲気下で以下の3種類の方法で銅冷媒上にスプラット凝固をおこなった。微小重力実験は産総研落下塔(1.43秒)および横国大落下塔(0.46秒)のいずれかを用いて行った。

- (1)実験装置毎自由落下させ、制動加速度を利用してスプラット凝固(試料融液はスプラット直前まで自由落下)。
- (2)実験装置毎自由落下させ、自由落下 0.5 秒後に Ar

ガス圧(0.3MPa)で試料融液を射出してスプラット凝固。

- (3)実験装置を地上に置いた状態で、Ar ガス圧(0.3MPa)で試料融液を射出してスプラット凝固。

得られた凝固物の評価は、SEM-EDS 及び XRD によって行った。

2.2 ZrNiSn の一方向凝固

アーク熔解を経た $\text{Zr:Ni:Sn}=1:1:1(\text{at}\%)$ の合金試料ペレットを赤外線炉で加熱し、熔融後に先述した落下塔で得られる微小重力下で2種類の方法で銅冷媒を接触させて一方向凝固を行った。

- (1)試料融液に直接銅冷媒を接触させて、一方向凝固。
- (2)試料融液に石英反応管を介して銅冷媒を接触させて、一方向凝固。

得られた凝固物の組織・構造評価は、SEM-EDS 及び XRD によって行い、熱電特性評価については、電気伝導度、ゼーベック係数及び熱伝導度を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 スプラット凝固における微小重力の効果

これまでに、Si-Ge 合金、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ などの2成分、あるいは多成分系において、微小重力環境を経てスプラット凝固した試料はナノメータサイズの均質性を持つことが示されていた¹⁻³⁾。融液が常重力下で熔融している状態では、熱対流による攪拌効果で均質であると考えられる。微小重力環境を経てスプラット凝固した際には、この均質な状態が維持されたままで凝固したため、ナノメータサイズの極めて微細な領域で均質性が保持されたと考えられる。一方、常重力下で融液を Ar ガス圧な

どの外圧で射出すると不均一な組織の凝固物しか得られないことが分かっていた。これは、何らかの外圧がかかることで、その加速度による重力偏析で融液そのものの均質性が崩れ、その不均質な状態が維持されたまま凝固したためと推定している。このことをより明確にするために、両手法の中間に当たる微小重力環境下にあるCu-Zn-Sn-S融液をArガス圧で射出する実験を行ったところ、組織の偏析の中間的な状態を捉えることが出来た(図1)。本研究のように、多成分系を取り扱う場合には、組成の不均質は目的外の相の生成を促進し、それに伴う特性の劣化が危惧される。宇宙実験を含む微小重力下での凝固実験では、融液に極力外力のかからない環境が重要と言える。

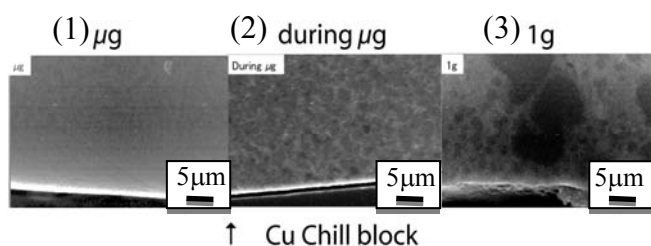


Fig.1 Splat-solidification of Cu-Zn-Sn-S melt with different methods

3.2 一方向凝固における微小重力の効果

これまでに、 TbFe_2 、 SmFe_2 などの2成分系の超磁歪材料試料において、容易磁化軸である $\langle 111 \rangle$ 結晶配向性する条件について検討してきた⁴⁾。同様の現象が多成分系においても起こり得るのかどうかを検討するとともに、結晶配向が物理的特性にどのような効果を示すかを調べるために、3成分のハーフホイ슬ー合金である ZrNiSn について一方向凝固実験を行った。XRD測定結果を図2に示す。銅冷媒を直接試料融液に接触させた場合((1)の場合)には、微小重力下で一方向凝固した試料は冷却方向に対して $\langle 111 \rangle$ 配向を示しており、 TbFe_2 や SmFe_2 と同様の傾向が見られた。一方、石英反応管を介して間接的に銅冷媒と接触させた場合((2)の場合)には、冷却方向に対して $\langle 100 \rangle$ 配向

が顕著であることがわかった。試料融液と石英ガラスとの界面には反応に伴う ZrO_2 相が生成しており、微小重力下で凝固した場合のみ ZrO_2 単斜相の $\langle 011 \rangle$ 方向に配向していた。 ZrO_2 相が配向した理由は未だ不明であるが、微小重力下での試料融液の凝固との間で何らかの相互作用が働いた結果だと推定される。

これらの微小重力下で配向した試料の熱電特性を調べたところ、配向性が見られた冷却方向については電気伝導性が20-50%の向上が見られ、ゼーベック係数には顕著な差は見られなかった。逆に熱伝導度については配向によって低下する傾向が見られ、特に(2)の場合では気泡も組織内に有効に取り込むことで約4W/mKと低い値を示した。熱電材料の性能を示す無次元 Figure of merit (ZT)は、配向させることで、最大0.35と常重力下で得られた無配向の試料の2倍程度の向上となった。

4. 宇宙実験への展開

今回の検討では、均質材料の合成や一軸配向した試料の合成とそれによる特性の向上について例を示したが、今後はドーパントを添加した多成分系や複合構造、単結晶などのより高度な配向制御について検討を進めていく予定である。一方、地上で使える実験設備では試料サイズに限界があり、構造的な違いが顕著に現れても物性評価に至らないケースが多々ある。宇宙実験では微小重力の質及び時間において物性評価に十分な試料サイズを得ることが出来るため、非常に興味深い環境である。

参考文献

- 1) Nagai H., Nakata Y., Minagawa H., Kamada K., Tsurue T., Sasamori M. and Okutani T.; Synthesis of Si-Ge Alloy by Rapid Cooling in Short-Duration Microgravity: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, 749(2002).
- 2) Nagai H., Nakata ZY., Shibuya M. and Okutani T.; Synthesis of $\beta\text{-FeSi}_2$ by Splat Solidification in Short-Duration Microgravity: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, 1690(2003).
- 3) Nakazawa T., Nagai H. and Okutani T.; Production of Homogeneous $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ by Splat Solidification in Microgravity; *Proc. of 8th Japan-China-Korea Workshop on Microgravity Sciences for Asian Microgravity Pre-Symposium*, Web S72(2011).
- 4) Okutani T. Nagai H. Mamiya M. and Castillo M.; Synthesis of Structure Controlled Magnetostrictive Materials by Use of Microgravity and magnetic Fields: *Adv. Sci. & Technol.*, 45, 875(2006).

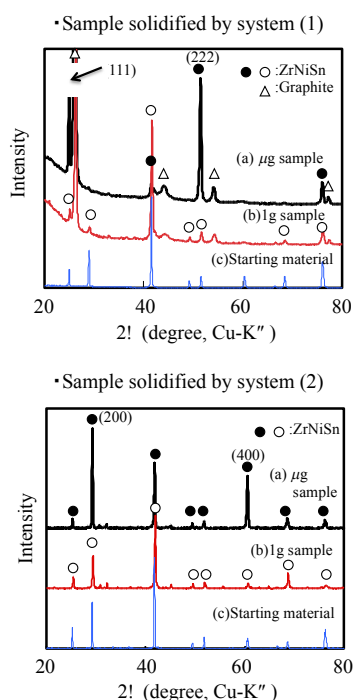


Fig.2 XRD result of the contact surface of the 1g and μg sample produced by different systems