

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔平成29年度研究進捗評価用〕

平成26年度採択分  
平成29年3月14日現在

高圧アラトロピーを利用した新組織制御法の確立  
Microstructural Control Using High-Pressure Allotropy

課題番号：26220909

堀田 善治 (HORITA ZENJI)

九州大学・大学院工学研究院・主幹教授



研究の概要

圧力印加のもとで生じるアラトロピー（同素変態）を組織制御に応用し、純金属（Ti, Zr）の力学特性向上や、半導体（Si, Ge）の機能特性向上を図る。相変態量は高圧巨大ひずみ加工とその後のアニール処理を組み合わせる。変態量と微細組織との相関を求め、さらに力学・機能特性との関係性を評価して、添加元素不要の高強度材や高機能半導体材料の開発に繋げる。

研究分野：工学

キーワード：巨大ひずみ加工、同素変態、高圧力、金属(Ti, Zr)、半導体

1. 研究開始当初の背景

Ti や Zr は室温で最密六方晶 (hcp) 構造をとり、高圧を印加することで hcp 構造 ( $\alpha$  相) から六方晶構造 ( $\omega$  相) へ同素変態する。この  $\omega$  相は硬くて脆いが、 $\alpha$  相中に微細かつ均一に分散させることができれば、強化相として利用できることになる。稀少で高価な合金元素 (V, Nb, Mo など) をあえて添加しなくても純元素のみで高強度の Ti や Zr が作製できることになる。

Si, Ge などの半導体も高圧を印加することで同素変態し、いずれも金属的結晶構造を示すことになる。室温常圧では塑性変形が不可能なこれらの半導体は、高圧で金属状態に変態することで塑性変形が可能となり、加工を利用した組織制御が期待でき、大量ひずみの導入でナノ結晶粒化が実現できる可能性がある。当グループでは、これまで Si を HPT 加工した試料でナノ結晶化を確認し、量子閉じ込め効果による発光を確認している。

2. 研究の目的

本研究は、高圧印加とひずみ導入の組み合わせで新たな組織制御技術（高圧アラトロピー制御）を構築し、添加元素不要の高強度材や発光特性を有する高機能半導体材料を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、図1に示す高圧印加と巨大ひずみの導入が同時に実現できる高圧ねじり (HPT: High-Pressure Torsion) 加工法と高圧スライド加工法を使用した。後者の HPS

加工法の原理はすでに当研究室で開発したもので、電気抵抗のその場測定にこの HPS 加工法を利用した。本研究では、同素変態組織を高分解能電子顕微鏡や従来の暗視野法を改良した Rotation DFI 法を利用して観察・解析した。

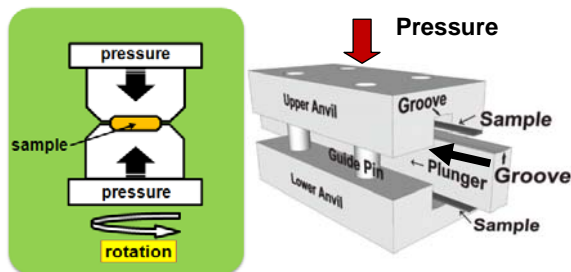


図1 HPT 加工法（左）および HPS 加工法（右）の概略図

4. これまでの成果

図2は2 GPa（左）と5 GPa（右）でHPS加工した時に電気抵抗の変化をその場で測定した結果である。同一スライド（ひずみ）量でも抵抗値の増加は5 GPaの方がはるかに大きい。これは、 $\omega$  相変態が同時に進行したためと結論した。測定時における試料形状の変化、ひずみ導入量の違いについて評価したが、それでも30%は相変態による抵抗値の増加であることが明らかになった。抵抗値の増加は一樣であることから、 $\omega$  相変態はひずみ導入とともに一樣に進行することが分かった。

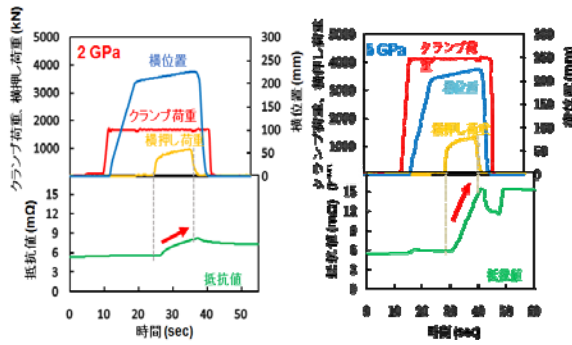


図2 HPS加工での電気抵抗その場測定結果。2 GPa (左) と 5 GPa (右)

図3はHPT加工で $\omega$ 相変態が生じたTi試料を透過電子顕微鏡(TEM)で観察した結果である。(左)は明視野像で、(右)はRotational DFI法で撮影した暗視野像である。赤と緑の領域が $\omega$ 相に相当するが、緑の領域は対物絞りの限界から $\alpha$ 相が少し含まれる可能性がある。 $\omega$ 相は $\alpha$ 相内に不連続に形成することが明らかになった。

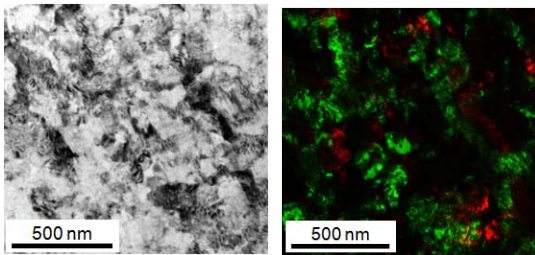


図3  $\omega$ 相を含むTi試料の明視野像(左)とRotation DFI法による暗視野像(右)

図4は、Siと同様にナノ結晶粒化に伴う発光特性がGeでも得られることを確認した結果である。24 GPaのもとに室温でHPT加工し、573 Kで1時間アニール処理した時に見られるピークは明瞭である。透過電子顕微鏡観察によれば、ダイヤモンド構造を有するナノ結晶粒が確認された。一方、773 Kや973 Kでアニール処理した場合、結晶粒の粗大化が進行し発光ピークは小さくなった。

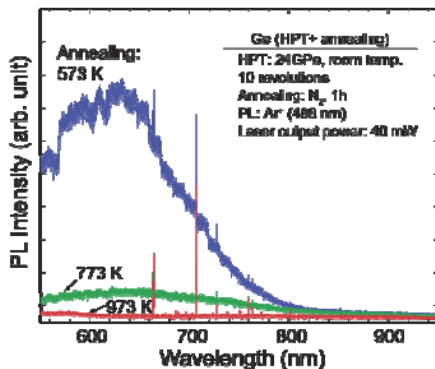


図4 Geの発光特性

図5はSiの発光特性を改善すべく、HPT

加工後2時間アニール処理したナノ結晶粒の格子像(左)、フーリエ変換(FFT)による回折パターン(中)および逆FFTによる解析像(右)である。粒内に転位が存在しており、ひずみフリーの状態ではない。しかし、12時間アニール後もナノ結晶粒が存在することが透過電子顕微鏡観察で確認され、発光特性の改善が見込まれた。

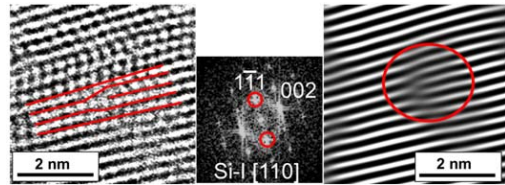


図5 HPT加工後2時間アニール処理したナノ結晶粒Siの格子像(左)格子像、(中)FFTによる回折パターン、(右)逆FFT像

### 5. 今後の計画

これまでの研究により、Ti, Zrの相変態には、印加圧力の他に、ひずみ導入量、ひずみ導入後の保持時間、操作温度が相変態に大きく影響を及ぼすことを明らかにした。今後は、このような基礎的な知見をもとに、また透過電子顕微鏡を利用した解析技術をもとに、変態相( $\omega$ 相)の微細分散を目指した組織制御を続けて行く予定である。

半導体(Si, Ge)の発光特性向上に関しては、これまで得られたナノ結晶粒組織の効果的な作製と、格子欠陥(ひずみ)除去のための有効なアニール処理を組み合わせることで、優れた発光性を有する半導体を作製していく予定である。

### 6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

- (1) "Electrical resistivity mapping of titanium and zirconium discs processed by high-pressure torsion for homogeneity and phase transformation evaluation", R. Haraguchi, Y. Yoshimatsu, T. Nagaoaka, M. Arita, K. Edalati, Z. Horita, J. Mater. Sci. (2017), in press.
- (2) "Phase transformation of germanium by processing through high-pressure torsion: strain and temperature effects", Y. Ikoma, K. Kumano, K. Edalati, K. Saito, Q. Guo, Z. Horita, Phil. Mag. Letts., 97, 27-34, (2016).
- (3) "New nanostructured phases with reversible hydrogen storage capability in immiscible magnesium zirconium system produced by high-pressure torsion", K. Edalati, H. Emami, Y. Ikeda, H. Iwaoka, I. Tanaka, E. Akiba, Z. Horita, Acta Mater., 108, 293-303, (2016).
- (4) "Allotropic phase transformation and photoluminescence of germanium nano grains processed by high-pressure torsion", Y. Ikoma, T. Toyota, Y. Ejiri, K. Saito, Q. Guo, Z. Horita, J. Mater. Sci., 51, 138-143, (2016).

- ・紫綬褒章 (2015年11月)
- ・日本金属学会 村上記念賞(2016年9月)
- ・日本金属学会 増本量賞(2017年3月)

ホームページ等

<http://zaiko6.zaiko.kyushu-u.ac.jp/>