

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月6日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2014～2018

課題番号：26220909

研究課題名(和文) 高圧アラトロピーを利用した新組織制御法の確立

研究課題名(英文) Microstructural Control Using High-Pressure Allotropy

研究代表者

堀田 善治 (HORITA, Zenji)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：20173643

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 145,100,000円

研究成果の概要(和文)：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)の強度や延性の力学特性向上を図ることができた。半導体(Si, Ge)では発光特性や熱電特性の機能特性を向上でき、酸化物セラミックスでも光触媒機能を向上できた。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ことで制御した。組織解析にはX線回折や高分解能電子顕微鏡を使用し、変態量と微細組織との相関を求めた。さらに力学・機能特性との関係を評価して、添加元素不要の高強度材や高機能半導体・セラミックス材料の開発に繋げた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高圧巨大ひずみ加工することで、純Tiや純Zrは合金元素添加せずとも、高圧相である相を微細に分散させることができ、高強度・高延性化を達成した。宇宙航空および生体材料の発展にも期待できる。SiやGeの半導体では、ナノ結晶粒組織を得ることができ、アニール処理と組み合わせることで可視光域で強い発光特性が発現した。同様にTiO₂の酸化物セラミックスでもナノ結晶化でき、可視光線に対しても水分解できる状態に改質できた。いずれも世界で初めての成果で学術的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：Metallic elements such as Ti and Zr take a hexagonal close-packed (hcp) structure at ambient pressure and temperature and they transform from the hcp structure (phase) to a hexagonal structure (phase) as the pressure increases [1,2]. This phase with a hard and brittle nature was successfully used as a strengthening phase in the matrix. Semiconductors such as Si and Ge and ceramics such as TiO₂ and ZnO exhibited phase transformation upon application of high pressures together with intense strains. Because the grain sizes became in the nano range, photoluminescence appeared in Si and Ge due to a quantum confinement effect. The band gaps were changed in TiO₂ and ZnO so that their ranges were equivalent to visible light and they were able to split water to generate hydrogen. It was confirmed that functional properties improved in Si and Ge including TiO₂ and ZnO.

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 セラミックス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

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 (相) から六方晶構造 (相) へ同素変態する。この相は硬くて脆いが、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。TiO₂ や ZnO などのセラミックスでは高圧下で存在する高圧相が可視光線に対応できるバンドギャップを有しており、大量ひずみで常圧下でも安定化できる可能性がある。

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やセラミックス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。また、Spring-8 での高輝度 X 線を用いて高圧印加中の構造変化を調べ、さらに引張試験による強度・延性を評価した。

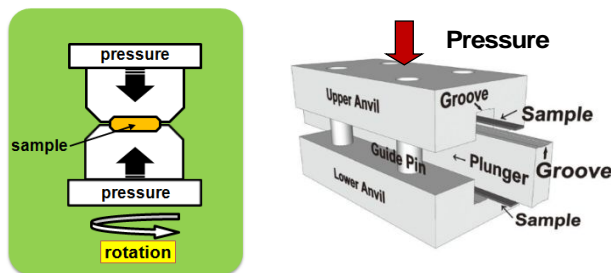


図 1 HPT 加工法 (左) および HPS 加工法 (右) の概略図

4. 研究成果

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、 ω 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、 ω 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。

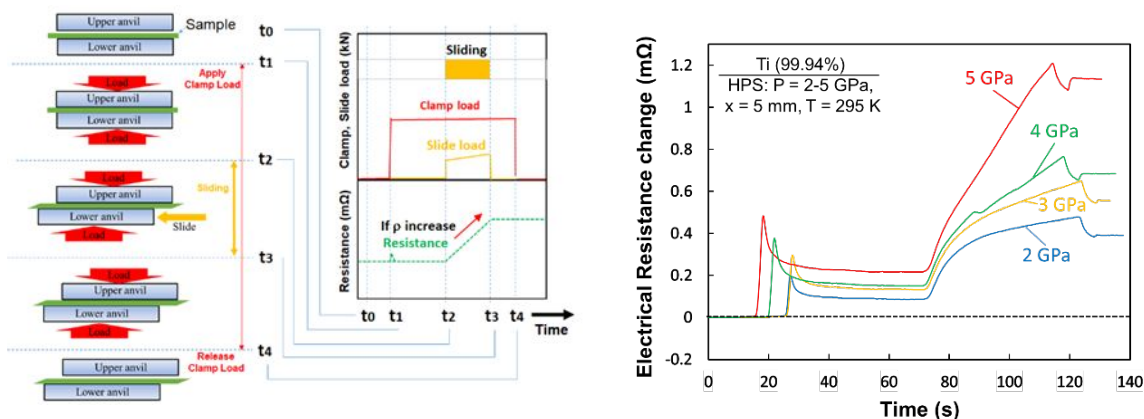


図 2 HPS 加工プロセスに伴うクランプ荷重、スライド量、スライド荷重の変化と電気抵抗変化の概略図 (左) および 2~5 GPa における電気抵抗変化の実測図 (右)

図 3 は HPT 加工で ω 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 ω 相に相当するが、緑の領域は対物絞りの限界から α 相が少し含まれる可能性がある。 ω 相は α 相内に不連続に形成することが明らかになった。

図4は、6 GPaでHPT加工した ω 相を含む試料を120°Cで2, 3, 5分間熱処理して引張試験した時の応力-ひずみ曲線である。3分の熱処理で強度の低下はあるものの引張強度は600 MPaを超えており、大きな延性改善が得られた。熱処理条件は、Spring-8のその場解析結果をもとに決定したものである。

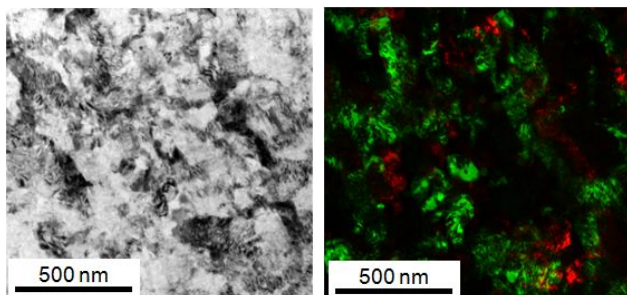


図3 ω 相を含むTi試料の明視野像(左)とRotation DFI法による暗視野像(右)

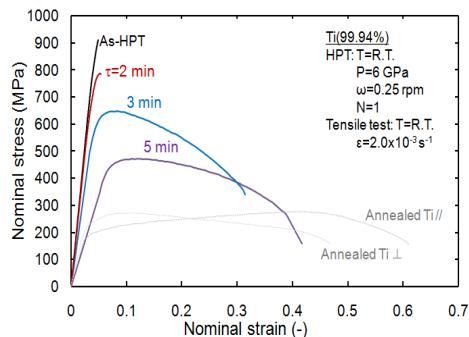


図4 6 GPaでHPT加工したTiおよびその熱処理試料の応力-ひずみ曲線

図5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。

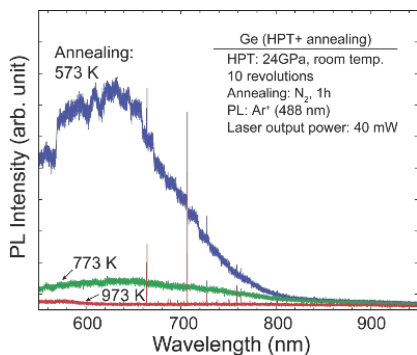


図5 Geの発光特性

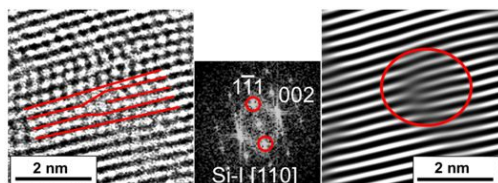


図6 HPT加工後2時間アニール処理したナノ結晶粒Siの格子像(左)格子像、(中)FFTによる回折パターン、(右)逆FFT像

図6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。

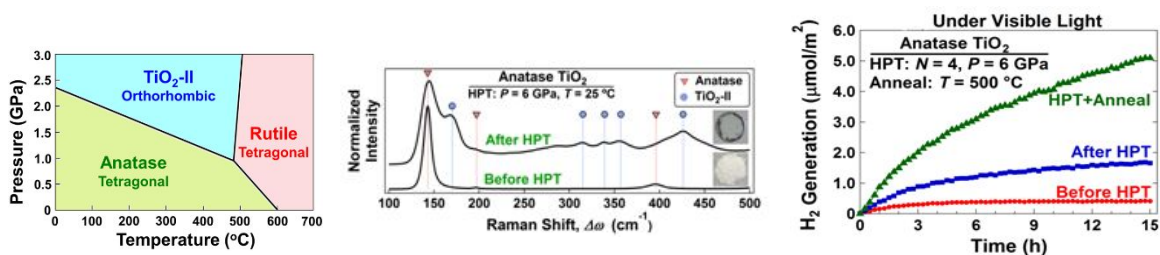


図7 TiO₂の圧力-温度状態図(左) HPT加工前後のX線回折プロファイルと試料の色(中) 可視光線に対する水素発生量の変化(右)

TiO₂やZnOなどの酸化物はいずれも高圧下で相変態を起こす。例えばTiO₂は図7(左)に示すように高圧下で安定な斜方晶のTiO₂-IIが存在するが、HPT加工で導入された大量ひずみにより図7(中)で示すように大気圧下でも存在した。この場合、試料は白色から深緑に変化し、TiO₂の光学特性が変わった。図7(右)は同HPT試料で水素発生が確認されたことを示す。これは、TiO₂-IIのバンドギャップが2.59 eVとAnataseやRutileの3~3.2 eVより低く、可視光線に対して活性化できるようになったためである。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 28 件)

K. Edalati, I. Fujita, X. Sauvage, M. Arita, Z. Horita, Microstructure and phase transformations of silica glass and vanadium oxide by severe plastic deformation via high-pressure torsion straining, *Journal of Alloys and Compounds*, 779, 394-398, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.086>

K. Edalati, Q. Wang, H. Razavi-Khosroshahi, H. Emami, M. Fuji, Z. Horita, Low-temperature anatase-to-rutile phase transformation and unusual grain coarsening in titanium oxide nanopowders by high-pressure torsion straining, *Scripta Materialia*, 162, 341-344, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.11.044>

K. Edalati, E. Akiba, Z. Horita, High-pressure torsion (HPT) for new hydrogen storage materials, *Science and Technology of Advanced Materials*, 19, 185-193, (2018) <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1435131>

K. Edalati, Q. Wang, H. Eguchi, H. Razavi-Khosroshahi, H. Emami, M. Yamauchi, M. Fuji, Z. Horita, Impact of TiO₂-II phase stabilized in anatase matrix by high-pressure torsion on electrocatalytic hydrogen production, *Materials Research Letters*, 7:8, 334-339, DOI: 10.1080/21663831.2019.1609111

K. Edalati, Y. Hashiguchi, P. H. R. Pereira, Z. Horita, T. G. Langdon, Effect of Temperature Rise on Microstructural Evolution during High-Pressure Torsion, *Materials Science and Engineering A*, 714, 167-171, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.12.095>

Y. Takizawa, K. Sumikawa, K. Watanabe, M. Yumoto, Y. Kanai, Y. Otagiri, Z. Horita, Incremental Feeding High-Pressure Sliding for Grain Refinement of Large-Scale Sheets: Application to Inconel 718, *Metall. Mater. Trans. A*, 49, 1830-1840, (2018). <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4534-2>

I. Fujita, K. Edalati, X. Sauvage, Z. Horita, Grain growth in nanograined aluminum oxide by high-pressure torsion: Phase transformation and plastic strain effects, *Scripta Materialia*, 152, 11-14, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.04.003>

E. Shigeno, T. Komatsu, K. Sumikawa, T. Masuda, Y. Takizawa, M. Yumoto, Y. Otagiri, Z. Horita, Combination of High-Pressure Torsion with Incremental Feeding for Upsizing Sample, *Materials Transactions*, 59, 1009-1012, (2018) <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2018039>

K. Edalati, K. Kitabayashi, Y. Ikeda, J. Matsuda, H. W. Li, I. Tanaka, E. Akiba, Z. Horita, Bulk nanocrystalline gamma magnesium hydride with low dehydrogenation temperature stabilized by plastic straining via high-pressure torsion, *Scripta Materialia*, 157, 54-57, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.07.043>

B. Chon, Y. Ikoma, M. Kohno, J. Shiomi, M. R. McCartney, D. J. Smith, Z. Horita, Impact of metastable phases on electrical properties of Si with different doping concentrations after processing by high-pressure torsion, *Scripta Mat.*, 157, 120-123, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.sscripta.2018.08.011>

Y. Ikoma, B. Chon, T. Yamasaki, K. Takahashi, K. Saito, Q. Guo, Z. Horita, Crystal and electronic structural changes during annealing in severely deformed Si containing metastable phases formed by high-pressure torsion, *Applied Physics Letters*, 113, 101904(5p), (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5038160>

R. Haraguchi, Y. Yoshimatsu, T. Nagaoka, M. Arita, K. Edalati, Z. Horita, Electrical resistivity mapping of titanium and zirconium discs processed by high-pressure torsion for homogeneity and phase transformation evaluation, *J. Mat. Sc.*, 52, 6778-6788, (2017). DOI 10.1007/s10853-017-0916-x

H. Razavi-Khosroshahi, K. Edalati, H. Emami, E. Akiba, Z. Horita, M. Fuji, Optical Properties of Nanocrystalline Monoclinic Y₂O₃ Stabilized by Grain Size and Plastic Strain Effects via High-Pressure Torsion, *Inorganic Chemistry*, 56, 2576-2580, (2017). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02725>

Y. Ikoma, K. Kumano, K. Edalati, K. Saito, Q. Guo, Z. Horita, Phase transformation of germanium by processing through high-pressure torsion: strain and temperature effects, *Philosophical Magazine Letters*, 97, 27-34, (2017). <https://doi.org/10.1080/09500839.2016.1266099>

R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon*, M.J. Zehetbauer, Y.T. Zhu, Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation: Ten Years Later, *JOM*, 68, 1216-1226, (2016). DOI: 10.1007/s11837-016-1820-6

K. Edalati, Z. Horita, A Review on High-Pressure Torsion (HPT) from 1935 to 1988, *Materials Science and Engineering A*, 652, 325-352, (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.11.074>

R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer and Y.T. Zhu, Fundamentals of Superior Properties in Bulk NanoSPD Materials, *Material Research Letters*, 4, 1-21, (2016). <https://doi.org/10.1080/21663831.2015.1060543>

H. Razavi-Khosroshahi, K. Edalati, M. Hirayama, H. Emami, M. Arita, M. Yamauchi, S. Ida, T. Ishihara, E. Akiba, Z. Horita, M. Fuji, Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Generation on Nanosized TiO₂-II Stabilized by High-Pressure Torsion, *ACS Catalysis*, 4, 5103-5107, (2016). <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.6b01482>

H. Razavi-Khosroshahi, K. Edalati, M. Arita, Z. Horita, M. Fuji, Plastic Strain and Grain Size Effect on High-Pressure Phase Transformations in Nanostructured TiO₂ Ceramics, *Scripta Materialia*, 124,

59-62, (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.06.022>

Y. Takizawa, T. Masuda, K. Fujimitsu, T. Kajita, K. Watanabe, M. Yumoto, Y. Otagiri, **Z. Horita**, Scaling up of High-Pressure Sliding (HPS) for Grain Refinement and Superplasticity, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 47, 4669-4681, (2016). DOI: 10.1007/s11661-016-3623-3

⑳ **K. Edalati**, H. Emami, Y. Ikeda, H. Iwaoka, **I. Tanaka**, E. Akiba, **Z. Horita**, New nanostructured phases with reversible hydrogen storage capability in immiscible magnesium zirconium system produced by high-pressure torsion, *Acta Materialia*, 108, 293-303, (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.026>

㉑ **K. Edalati**, D. J. Lee, T. Nagaoka, **M. Arita**, H. S. Kim, **Z. Horita**, R. Pippan, Real Hydrostatic Pressure in High-Pressure Torsion Measured by Bismuth Phase Transformations and FEM Simulations *Materials Transactions*, 57, 533-538, (2016). <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2015374>

㉒ **Y. Ikoma**, T. Toyota, Y. Ejiri, K. Saito, Q. Guo, **Z. Horita**, Allotropic phase transformation and photoluminescence of germanium nanograins processed by high-pressure torsion, *Journal of Materials Science*, 51, 138-143, (2016). DOI 10.1007/s10853-015-9328-y

㉓ **K. Edalati**, H. Emami, A. Staykov, D. J. Smith, E. Akiba, **Z. Horita**, Formation of metastable phases in magnesium-titanium system by high-pressure torsion and their hydrogen storage performance, *Acta Materialia*, 99, 150-156, (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.07.060>

㉔ **K. Edalati**, M. Arimura, **Y. Ikoma**, T. Daio, M. Miyata, D.J. Smith, **Z. Horita**, Plastic Deformation of BaTiO₃ Ceramics by High-Pressure Torsion and Changes in Phase Transformations, Changes in Optical and Dielectric Properties, *Material Research Letters*, 3, 216-221, (2015). <https://doi.org/10.1080/21663831.2015.1065454>

㉕ H. Iwaoka, **Z. Horita**, High-pressure torsion of thick Cu and Al-Mg-Sc ring samples, *Journal of Materials Science*, 50, 4888-4897, (2015). DOI 10.1007/s10853-015-9033-x

㉖ H. Matsunoshita, **K. Edalati**, M. Furui, **Z. Horita**, Ultrafine-Grained magnesium-lithium alloy processed by high-pressure torsion: low- temperature superplasticity and potential for hydroforming, *Materials Science and Engineering A*, 640, 443-448, (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.05.103>

㉗ T. Hongo, **K. Edalati**, **M. Arita**, J. Matsuda, E. Akiba, **Z. Horita**, Significance of grain boundaries and stacking faults on hydrogen storage properties of Mg₂Ni intermetallics processed by high-pressure torsion, *Acta Materialia*, 92, 46-54, (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.03.036>

[学会発表](計 11 件)

Kosei Sumikawa, Yoichi Takizawa, Manabu Yumoto, Yoshiharu Otagiri, **Zenji Horita**, **【Keynote】** Incremental Feeding for Upsizing Severely Deformed Areas under High Pressure TMS2018 Annual Meeting & Exhibition, Phoenix, March 11-15, 2018, Arizona, USA.

Zenji Horita, **【Invited】** Upsizing Sample Dimensions Using Combination of Incremental Feeding with Severe Plastic Deformation under High Pressure, XIV International Conference on Nanostructured Materials, (NANO2018), June 24-29, 2018, Hong Kong, China

Zenji Horita **【Keynote】** Incremental Feedings with High-Pressure Torsion (IF-HPT) and High-Pressure Sliding (IF-HPS) for Upsizing Sample Dimensions, Materials Science and Engineering Congress (MSE2018), Sep 26-28, 2018, Darmstadt, Germany

Zenji Horita **【Keynote】** Severe plastic deformation for production of high-performance hydrogen storage materials, 2018 - Sustainable Industrial Processing Summit & Exhibition (2018 SIPS) Prof. Michael Zehetbauer Honorary International Symposium on Science of Intelligent and Sustainable Advanced Materials (SISAM), 4-7 November 2018, Rio Othon Palace, Rio De Janeiro, Brazil.

Zenji Horita **【Plenary Lecture】** Upsizing of Severe Plastic Deformation Process under High Pressure 7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials (NANOMAT 2017), Brotas, SP, Brazil, 2017.3.19-22.

Zenji Horita **【Keynote】** International workshop, Design of nanostructured alloys using severe plastic deformation for enhanced functionality April 26, 2017, Rouen, France, Upscaling of Severe Plastic Deformation under High Pressure”

Zenji Horita **【Invited】** 2017 International Nanocrystalline Workshop, The Kunming University of Science and Technology, Kunming, China, June 23, 2017, “Scaling-up of Severe Plastic Deformation Process under High Pressure

Zenji Horita **【Invited】** Severe Plastic Deformation under High Pressure: Powder Consolidation and Synthesis for Enhanced Mechanical Properties, JSPS International Conference on Powder and Powder Metallurgy ~ 60th, Anniversary ~, Nov. 6-8, 2017, Kyoto University, Kyoto, Japan

Zenji Horita, Severe plastic deformation under high pressure for enhanced mechanical and functional Properties, 2016 Nanomaterials Workshop, The Third Seminar Hall, Conference Center, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, China. June 6-8, 2016

Zenji Horita **【Invited Lecture】** Hydrogen storage materials for energy saving and low CO₂ emission: microstructural refinement by HPT for high performance, International Symposium, Energies marines: dégradation des matériaux et stockage, Caen, France, May 12, 2016

Zenji Horita 【Plenary Lecture】Developing High-Performance Structural and Functional Materials Using Severe Plastic Deformation Deformation under High Pressure, International Materials Research Congress (IMRC), Cancun, Mexico, August 16-20, 2015

〔図書〕(計4件)

Kaveh Edalati, Yoshifumi Ikoma, Zenji Horita, IRC-GSAM Press, Proceedings of the International Workshop on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM2018), Significance of severe plastic deformation (SPD) for production of biomedical and biocompatible materials, 2018, 45

Kaveh Edalati, Yoshifumi Ikoma, Zenji Horita, IRC-GSAM Press, Proceedings of the International Workshop on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM2017), Promoting Advanced Energy Materials by SPD and Phase Transformation, 2017, 106

Kaveh Edalati, Yoshifumi Ikoma, Zenji Horita, IRC-GSAM Press, Proceedings of the International Workshop on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM2016), Promoting Functionality by Severe Plastic Deformation Significance of Lattice Defects and Phase Transformation, 2016, 80

Kaveh Edalati, Yoshifumi Ikoma, Zenji Horita, IRC-GSAM Press, Proceedings of the International Workshop on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM2015), Exploring SPD Potential: Innovative Approach for Production of High-Performance Materials, 2015, 71

〔産業財産権〕

出願状況(計4件)

名称：相当ひずみの導入方法

発明者：小田切吉治、瀧沢陽一、湯本学、堀田善治

権利者：長野鍛工株式会社、国立大学法人九州大学

種類：特許 番号：特願 2018-174489 出願年：平成 30 年 国内外の別：国内

名称：高圧巨大ひずみ加工を利用した長尺線材の製造技術に関する発明

発明者：堀田善治、増田高大

権利者：堀田善治、増田高大

種類：特許 番号：特願 2018-092894 出願年：平成 30 年 国内外の別：国内

名称：相当ひずみ付与材料の作製方法

発明者：小田切吉治、瀧沢陽一、湯本学、堀田善治

権利者：長野鍛工株式会社、堀田善治

種類：特許 番号：特願 2016-26442 出願年：平成 28 年 国内外の別：国内

名称：相当ひずみ付与装置

発明者：小田切吉治、瀧沢陽一、湯本学、堀田善治

権利者：長野鍛工株式会社、堀田善治

種類：特許 番号：特願 2016-26442 出願年：平成 28 年 国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等 <http://zaiko6.zaiko.kyushu-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：有田 誠 ローマ字氏名：(ARITA, makoto)

所属研究機関名：九州大学 部局名：大学院工学研究院

職名：助教 研究者番号(8桁)：30284540

研究分担者氏名：生駒 嘉史 ローマ字氏名：(IKOMA, yoshifumi)

所属研究機関名：九州大学 部局名：大学院工学研究院

職名：助教 研究者番号(8桁)：90315119

(2)研究協力者

研究協力者氏名：渡辺 万三志 ローマ字氏名：(WATANABE, masashi)

研究協力者氏名：エダラティ カベール ローマ字氏名：(EDALATI, kaveh)

(3)連携研究者

連携研究者氏名：田中 功 ローマ字氏名：(TANAKA, isao)