



## 40 年間謎とされてきたアモルファス合金の示差走査熱量測定における異常発熱の理由を中、米、豪、日の 4 カ国共同で初めて解明

### 研究成果のポイント

- ・シンクロトロン放射光，原子炉小角中性子散乱，超高压電子顕微鏡の異分野融合研究の成果。
- ・北海道大学のトップラボ事業を契機とした中国，米国，豪州，日本の 4 カ国の国際共同研究の成果。
- ・アモルファス合金の示差走査熱量測定における異常発熱のピークが過冷却液体領域に潜在しているアモルファス相に起因することを解明。
- ・アモルファス合金（金属ガラス）のナノスケールの構造を操作し新奇材料開発へ道。

### 研究成果の概要

アモルファスの示差走査熱量測定<sup>※1</sup>におけるガラス転移温度と結晶化温度の間のブロードな異常発熱ピークはこれまで多くの金属ガラス材料において報告されてきましたが，この要因は謎でした。そこで，北海道大学のトップラボ事業を契機とした香港城市大学（中国），アルゴンヌ国立研究所（米国），オーストラリア原子力科学技術機構（豪州），北海道大学の 4 カ国の研究機関が共同で大型の研究施設（シンクロトロン放射光<sup>※2</sup>，原子炉小角中性子散乱<sup>※3</sup>，超高压電子顕微鏡<sup>※4</sup>）の量子ビームを駆使して昇温中のアモルファス合金<sup>※5</sup>（金属ガラス）のナノスケールの構造変化をその場観察<sup>※6</sup>し，示差走査熱量測定における異常発熱のピークが過冷却液体領域に潜在しているアモルファス相（合金などの内部で原子の配列がランダムな領域のことを指す）であることを初めて解明しました。

この研究成果は，熱処理による金属ガラスの構造操作により新奇材料開発への道を示すものです。

### 論文発表の概要

研究論文名：Hidden Amorphous Phase and Reentrant Supercooled Liquid in Pd-Ni-P Metallic Glasses（パラジウムニッケル燐金属ガラスにおける隠されたアモルファス相と過冷却液体領域への再入）  
著者：S. Lan<sup>1,2</sup>，Y. Ren<sup>3</sup>，X. Y. Wei<sup>2</sup>，B. Wang<sup>2</sup>，E. P. Gilbert<sup>5</sup>，柴山環樹<sup>6</sup>，渡辺精一<sup>6</sup>，大沼正人<sup>6</sup>，X. -L. Wang<sup>2,4,7</sup>（1. 南京理工大学，2. 香港城市大学物理材料科学科，3. アルゴンヌ国立研究所，4. 香港城市大学 深圳研究所，5. オーストラリア原子力科学技術機構，6. 北海道大学，7. 香港城市大学機械生体医工学科）  
公表雑誌：Nature Communications

公表日：日本時間（現地時間） 2017年3月17日（金）午後7時（英国時間 2017年3月17日（金）  
午前10時）

## 研究成果の概要

### （背景）

アモルファスの示差走査熱量測定におけるガラス転移温度と結晶化温度の間のブロードな（幅広い）異常発熱ピークはこれまで多くの金属ガラス材料において報告されてきましたが、最良のガラス形成合金である Pd-Ni-P 金属ガラスの 40 年に及ぶ長い研究の間においても、この異常発熱の要因は謎とされてきました。そこで、北海道大学のトップラボ事業を契機とした香港城市大学（中国）、アルゴンヌ国立研究所（米国）、オーストラリア原子力科学技術機構（豪州）、北海道大学の 4 カ国の研究機関が共同で、大型の研究施設（シンクロトロン放射光、原子炉小角中性子散乱、超高圧電子顕微鏡）の異分野の量子ビームを駆使して、昇温中のアモルファス合金（金属ガラス）のナノスケールの構造変化をその場観察しました。

### （研究手法）

アルゴンヌ国立研究所のシンクロトロン放射光施設におけるその場時間分解型高エネルギー X 線回折と、オーストラリア原子力科学技術機構の OPAL 原子炉におけるその場時間分解型中性子小角散乱/示差走査熱量測定及び北海道大学の超高圧電子顕微鏡（加速電圧が 1MeV 程度の透過電子顕微鏡<sup>※7</sup>）を用いたその場観察により、アモルファス合金（金属ガラス）の昇温中のナノスケールの微細構造変化を多角的に解析しました。

### （研究成果）

量子ビームを駆使して昇温中のアモルファス合金（金属ガラス）のナノスケールの構造変化をその場観察し、示差走査熱量測定における異常発熱のピークが Pd-Ni-P 合金の過冷却液体領域に潜在しているアモルファス相であることを初めて解明しました。異常な発熱ピークは、2 つの過冷却液体間のポリアモルファス相転移に起因し、Medium Range Order (MRO, 中距離規則性) の 18Å もの大きさの原子クラスターの充填の変化を伴うことが分かりました。更に温度が上昇すると、アモルファス合金は、急冷時に室温ガラス相を形成する過冷却液体相に再び入ることも明らかになりました。

### （今後への期待）

本研究成果は、熱処理による金属ガラスの構造操作により新奇材料開発への道を示すものです。また、これを契機に国際共同研究のより一層の推進や本学の超高圧電子顕微鏡の国内外への共用利用が促進するものと期待できます。

## お問い合わせ先

所属・職・氏名：

北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター/超高圧電子顕微鏡研究室

教授 柴山 環樹（しばやま たまき）

TEL：011-706-6774 FAX：011-706-6774 E-mail：shiba@qe.eng.hokudai.ac.jp

教授 渡辺 精一（わたなべ せいいち）

TEL：011-706-7886 FAX：011-706-7886 E-mail：sw004@eng.hokudai.ac.jp

ホームページ：<http://labs.eng.hokudai.ac.jp/lab0/HVEM/>

[用語解説]

1. 示差走査熱量測定

測定する試料と基準の試料を一定の昇温速度で加熱し、両者間の発熱反応や吸熱反応による熱量の差を計測することで、融点やガラス転移温度などを測定する方法。

2. シンクロトロン放射光

高エネルギーの電子を磁石で進行方向を変えるときに発生する電磁波をシンクロトロン放射光と呼び、大型のリング状の加速器などが利用されている。シンクロトロン放射光の非常に高い輝度を有する連続X線を利用して結晶構造解析や各種イメージングの研究に用いられている。

3. 原子炉小角中性子散乱

原子炉の連続中性子をモデレーターを用いて冷中性子化し試料に照射して数度以下の小角に散乱した中性子の強度を検出器で測定し、非破壊で試料内部のナノ～メゾスケールの構造解析に用いられている。

4. 超高压電子顕微鏡

1MeV以上の高いエネルギーを有する電子を利用した電子顕微鏡で、高い透過能により厚い試料の観察やダメージを低減した生体試料の観察がナノスケールで可能である。

英語では、High Voltage Electron Microscopeと表記し、HVEMと略す。

5. アモルファス合金

原子の配列が規則正しく並んでいる結晶に対して、ランダムに原子が配列している合金、結晶の合金に対して、耐食性や機械的強度が優れることがある。

6. その場観察

試料の温度を冷却、加熱あるいは応力を印加し、試料の動的な変化を直接観察すること。

7. 透過電子顕微鏡

薄膜試料に電子を透過させ、回折や吸収、干渉などの散乱現象により透過する電子の強度をスクリーンに投影して、物質の内部の構造を実空間の情報として取得する顕微鏡。

英語では、Transmission Electron Microscopeと表記し、TEMと略す。

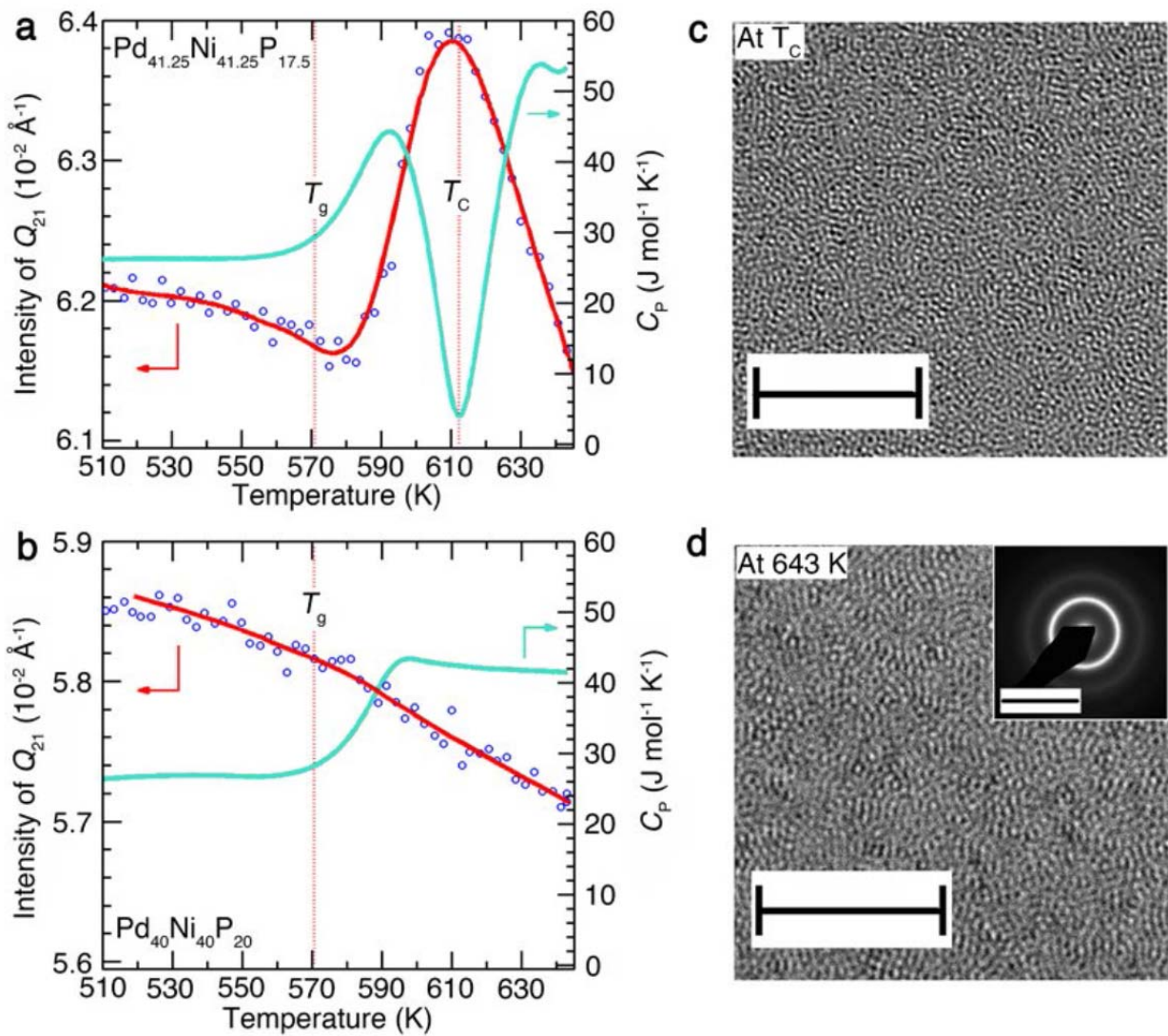


図. 複合量子ビーム超高压電子顕微鏡を利用して観察したアモルファス相の高分解能 TEM 像 (c と d, スケールバーは 5nm)

潜在するアモルファス相の証拠 (a)  $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$  及び (b)  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  バルク金属ガラスの  $Q_{21}$  ピーク強度 ( $Q$  値の  $4.98 \sim 5.00 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲で積分) と  $C_p$  の温度依存性。ガラス転位温度 ( $T_g$ ) と結晶化温度 ( $T_c$ ) を、垂直破線で図中に示す。見た目の参考に、実線は、スプラインフィッティング (赤線: 散乱ベクトル  $Q$ , 青○は実測値) である。水色線は、熱容量  $C_p$  である。(c) 結晶化温度 ( $T_c$  で急冷した  $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$  のダブル球面収差補正透過電子顕微鏡像, (d) 複合量子ビーム超高压電子顕微鏡で観察した遷移領域終了後の 643K で急冷した  $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$  高分解能透過電子顕微鏡像, いずれのスケールも 5nm, (d) の電子回折図形 (右上) のスケールは,  $10 \text{ nm}^{-1}$ 。

(図は, Nature Communications, DOI:10.1038/NCOMMS14679 (under a Creative Commons Attribution 4.0 International License) の Figure. 3 の引用です。)