

(様式第 5 号)

X 線異常散乱法を用いた金属ガラスの熱的ひずみによる若返り効果の構造学的探求 III

Structural investigations on rejuvenation effects with thermal strain in metallic glasses by anomalous x-ray scattering III

細川伸也、黒木元海

Shinya Hosokawa, Motomi Kuroki

熊本大学

Kumamoto University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

Gd 系金属ガラスの熱サイクル処理による若返り効果が原子構造に及ぼす影響を明らかにするために、やや構造不均質性が大きいと想定されている $Gd_{65}Ni_{35}$ を対象として、液体窒素と室温の温度サイクルを繰り返す熱処理を行った後の状態で X 線異常散乱実験を行った。得られた散乱スペクトルには、Gd L_{III} あるいは Ni K 吸収端付近での入射 X 線エネルギーによって小さなコントラストを示しており、Gd および Ni 構成元素のまわりで局所構造が異なっていることを示唆する。しかしながら、熱的ひずみの効果は非常に小さく、その観測には詳細なデータ解析が必要である。

(English)

To clarify the structural change by a rejuvenation effect with thermal treatments, anomalous X-ray scattering experiments were carried out on a $Gd_{65}Ni_{35}$ metallic glass having a relatively large structural inhomogeneity after the temperature cycling between liquid N_2 and room temperatures. The obtained X-ray scattering spectra have slight contrasts with the incident X-ray energies near the Gd L_{III} and Ni K absorption edges, which suggest different local structures around the Gd and Ni constituent elements. However, the effect of thermal distortion may be small, and a detailed analysis is necessary to find them.

2. 背景と目的

最近注目されている金属ガラスの若返り効果、すなわち高いエネルギー・レベルへの緩和現象で、試料の温度を何度も繰り返して変化させることによっても引き起こされる現象であることがわかってきた。Ketovら[1]による解釈では、ガラスが不均質であれば熱膨張率に分布が生じるので、温度変化を繰り返すことによって、大きく体積変化を起こす部分とそうでない部分の間にせん断力が生じ、この部分に若返りを引き起こす。そのため不均質性の大きなガラスほどその効果は大きいとされる。このロジックの正当性についてはさまざまな議論がなされている。

山崎は、Gd-TM（TM：遷移金属）金属ガラスについて構造緩和の研究を精力的に行い、顕著なβ緩和ピークを観測した[2]。また、TMによってβ緩和ピークの大きさに差があることがわかった。すなわち、不均質性がGd-TM金属ガラス中に存在することが予想されるとともに、その不均質性はTM

の種類によってやや異なる、すなわちCoやCuよりNiが大きいことが想定されている。

われわれはGd₆₅Co₃₅金属ガラスについて、室温と液体窒素温度間での温度変化サイクルを40回繰り返した試料を対象として、X線異常散乱 (AXS) 実験をフランスESRFで行った。逆モンテカルロ (RMC) 法によって求めた部分動径分布関数 $g_{ij}(r)$ のGd-CoおよびCo-Coの部分構造には、第二ピークに大きな差が見られる。しかしながらGd-Gdにはほとんど差がない。

本研究では、不均質性がやや大きいと考えられているGd₆₅Ni₃₅金属ガラスを対象としてAXS実験を行うことにより、温度サイクルによる金属ガラスの若返り効果と部分原子構造の関係を総合的に判断することを試みた。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

今回は、熱処理を行った後のGd₆₅Ni₃₅金属ガラスについてAXS実験を行った。試料は東北大学金属材料研究所でメルト・スパン法を用いて、およそ $0.02 \times 2 \times 30 \text{ mm}^3$ のフォイルを作製した。試料は、液体窒素と室温の温度サイクルを行うことにより、若返りを試みた。AXS測定は、(Gd L_{III} およびNi K) 吸収端付近で、20および200 eV低いエネルギーで行い、そのコントラストを求める。測定は、通常の ω - 2θ ディフракトメータを用い、検出器はSDDを用いてエネルギー分解を行った。目的の弾性散乱X線を蛍光X線やコンプトン散乱X線から分離することは、散乱X線の検出器と試料に対して対象な位置すなわち入射X線とほぼ同じ位置に固定した同じ性能のSDDを配置して行う。2つの検出器で得られるスペクトルの差を求め、蛍光X線やコンプトン散乱X線はデータから除去する[3]。

4. 実験結果と考察

図1に、(上) Gd L_{III} および (下) Ni K 吸収端より-20 (赤) および-200 eV (青) で得られた散乱X線スペクトルを示す。スペクトルには、わずかな結晶によると思われる小さなピークが見られるが、それ以外は比較的良好なデータを得ることができた。小さな入射X線エネルギーの変化ではあるが、得られた散乱スペクトルには数%のコントラストが観測された。一見すると、それぞれのスペクトルにはあまり違いが無いように思えるが、詳細に観測すると、第一ピークと第二ピークの高さの比が異なるなど、一定のコントラストが観測される。しかしながら、熱サイクルを行った熱ひずみによる効果は大きくても実線の太さ程度で、今後詳細にデータ解析を行い、それぞれの差構造因子 $\Delta_k S(Q)$ を求め、それを用いて逆モンテ・カルロ (RMC) 法によって部分構造を求めることが必要である。

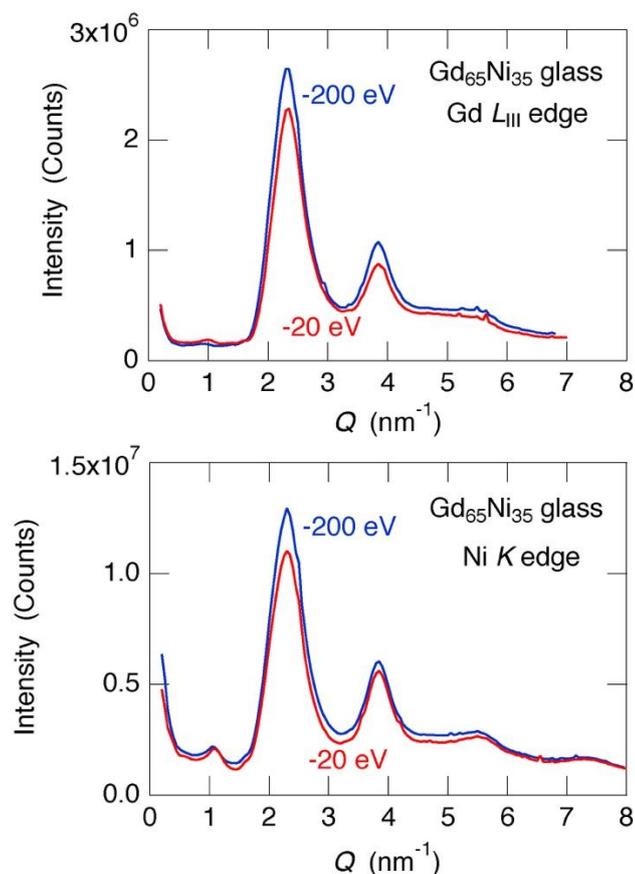


図1：(上) Gd L_{III} および (下) Ni K 吸収端より-20 (赤) および-200 eV (青) で得られた散乱X線スペクトル

5. 今後の課題

すでに同じ試料について、本年3月と5月にBL11でXAFS測定を行ったので、そのデータをRMC計算に導入する。また、SPring-8において高エネルギーX線回折実験[4]を行い、広い Q 範囲における構造情報をデータ解析に加え、さらに信頼性のある結果を得る。さらに、Gd元素の吸収が大きいため不可能と思われていた中性子回折実験が、フランスの定常中性子源ILL研究所を用いれば可能という情報を得たので、実現すればさらに精度の良い結果を得ることができる。

6. 参考文献

- [1] S. V. Ketov et al., Nature 524, 200 (2015).
- [2] 山崎由勝、博士論文（東北大学、2016）
- [3] J. R. Stelhorn, S. Hosokawa, and E. Magome, *AIP Conf. Proc.* 2054, 050012 (2019).
- [4] 細川伸也ほか、SPring-8 課題 2020A1500

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

まだありません。

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

金属ガラス、X線異常散乱、構造不均質性

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期： 2021年 3月）