

(様式第5号)

XAFS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

Structural investigations on rejuvenation effects with thermal strain in metallic glasses by XAFS

細川伸也、黒木元海、皆川雄大

Shinya Hosokawa, Motomi Kuroki, Yudai Minagawa

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、構造不均質性が高いと想定されている $Gd_{65}TM_{35}$ ($TM = Co, Ni, Cu$) を対象として、今回は液体窒素と室温の温度サイクルを繰り返す熱処理を行う前の状態で、Gd L_{III} あるいは $TM K$ 吸収端付近で XAFS 実験を行った。得られた XAFS スペクトルは統計的に良質で、これまでに測定を行ってきた X 線異常散乱のデータとともに、逆モンテ・カルロ計算による部分原子構造の究明を行うことができる。

(English)

To clarify the structural change by a rejuvenation effect with thermal treatments, XAFS experiments were carried out on a $Gd_{65}TM_{35}$ ($TM = Co, Ni, and Cu$) metallic glass having a relatively high structural inhomogeneity before the temperature cycling between liquid N_2 and room temperatures. The experiments were carried out near the Gd L_{III} and $TM K$ absorption edges. The obtained XAFS spectra have good statistical qualities, with which reverse Monte Carlo calculations can be performed together with anomalous x-ray scattering data to investigate partial structures of these metallic glasses.

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Cu、Co、Niの順に不均質性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、AXS実験によるこれまでの研究成果に加えて、XAFS実験を行うことにより、その結果をRMC計算に付け加えることにより、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より正確に、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)

本研究ではまず、よくアニールされた3つのGd₆₅TM₃₅金属ガラス試料について、Gd L_{III} (7.243 keV)、Co K (7.709 keV)、Ni K (8.333 keV)およびCu K (8.979 keV)吸収端付近のXAFS信号 $\chi(k)$ を室温で測定した。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0.02×2×30 mm³のフォイルを作製した。そのガラス性については、X線回折 (あるいはAXS) によって確認した。BL11に設置されたXAFS測定装置を用いて、蛍光法によりGd L_{III} (7.243 keV)、Co K (7.709 keV)、Ni K (8.333 keV)およびCu K (8.979 keV)吸収端付近のXAFS信号 $\chi(k)$ を室温で測定した。

それぞれの吸収端のエネルギーはかなり近いので、通常の透過型XAFSの解析では $\chi(k)$ の k 範囲がかなり制限されるため、実空間でのフーリエ変換 $|F(r)|$ などの導出などは非常に困難であると考えられる。しかしながら、蛍光法を用いることにより、この影響はかなり緩和されることが今回の測定で明らかになった。また今回の研究では、得られる $\chi(k)$ をそのままRMC計算に導入してAXSの結果と併せて原子配列を得るため、得られる原子配列の結果の向上を見込むことができる。このような研究は、われわれの知る限り前例のない新しいXAFS解析手法である。

4. 実験結果と考察

今回の測定では、よくアニールされた3つのGd₆₅TM₃₅金属ガラス試料について、Gd L_{III}、Co K、Ni KおよびCu K吸収端付近のXAFS信号 $\chi(k)$ を室温で測定した。図1には、一例としてGd₆₅Ni₃₅金属ガラス試料のGd L_{III}およびNi K吸収端付近で得られた $k^2\chi(k)$ スペクトルを示す。比較的広い k 範囲で良好なXAFSスペクトルが得られた。

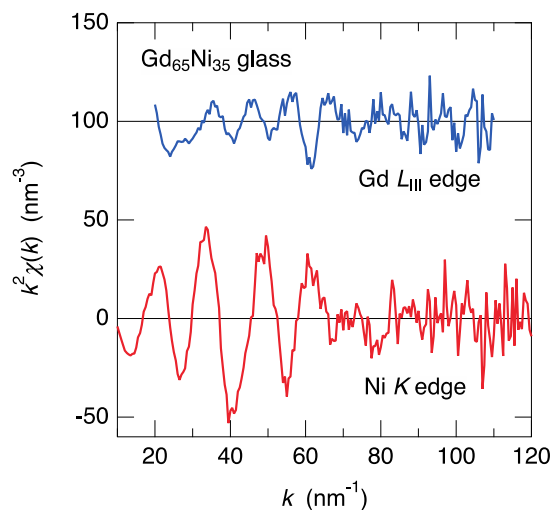


図1：よくアニールされたGd₆₅Co₃₅金属ガラスのGd L_{III}およびCo K吸収端付近で得られた $k^2\chi(k)$ スペクトル。

5. 今後の課題

今後、再びビームタイムを申請し、熱サイクルを繰り返した試料について、同様の測定を同じ実験条件下で行う。AXS実験によるこれまでの研究成果に加えて、XAFS実験を行うことにより、その結果をRMC計算に付け加えることにより、温度サイクルによるGd₆₅TM₃₅金属ガラスの若返り効果と部分原子構造の関係をより正確に、総合的に判断することを試みたい。

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)

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）

特になし。

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、XAFS、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： 2020年 10月）
② 研究成果公報の原稿提出	（提出時期： 年 月）