



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1902010A

BL番号：BL15

(様式第5号)

実施課題 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 I Structural investigations on rejuvenation effects with thermal strain in metallic glasses by anomalous x-ray scattering

細川伸也、黒木元海、板垣勇斗、Jens R. Stellhorn^A
Shinya Hosokawa, Motomi Kuroki, Yuto Itagaki, Jens R. Stellhorn^A

熊本大学、^A広島大学
Kumamoto University, ^AHiroshima 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低いと想定されている $Gd_{65}Cu_{35}$ 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う前の状態で 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 Cu 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 Cu 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。

(English)

To clarify the structural change by a rejuvenation effect with thermal treatments, anomalous X-ray scattering experiments were carried out on a $Gd_{65}Cu_{35}$ metallic glass having a relatively low structural inhomogeneity before 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 Cu K absorption edges, which suggest different local structures around the Gd and Cu constituent elements.

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]。特に $Gd_{65}Co_{35}$ 合金が大きなピークを持つことを見出した。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、不均質性が異なると考えられているGd-CuおよびGd-Ni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る。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

今回は、熱処理を行う前のGd₆₅Cu₃₅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0.05×2×30 mm³のフォイルを作製した。AXS測定は、(Gd L_{III}およびCu 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 -2 θ 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を配置して行った。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した[3]。

4. 実験結果と考察

図1に、(左) Gd L_{III} および (右) Cu 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。今後、詳細にデータ解析を行い、それぞれの差構造因子 $\Delta S(Q)$ を求め、それを用いて逆モンテ・カルロ法によって部分構造を求める。

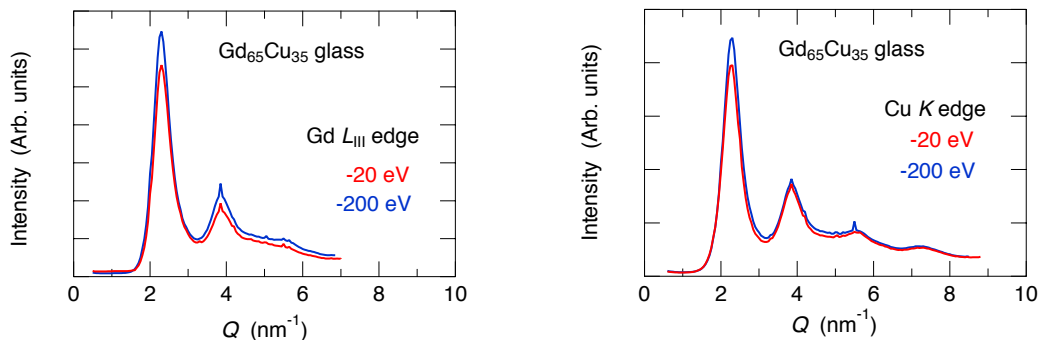


図1：(左) Gd L_{III} および (右) Cu K 吸収端より-20 (赤) および-200 eV (青) で得られた散乱 X 線スペクトル

5. 今後の課題

次回の測定では、同じ試料に液体窒素温度と室温との温度サイクルを40回繰り返し、同じAXS実験およびデータ解析を行うことにより、熱処理が原子構造に及ぼす効果を詳細に明らかにする。また今後、SPring-8において高エネルギーX線回折実験を行い、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目指す。

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. Stellhorn, S. Hosokawa, and E. Magome, AIP Conf. Proc. 2054, 050012 (2019).

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