



Title	金属ガラスの力学特性制御のための緩和状態エンジニアリングの原子論的研究
Author(s)	宮崎, 成正
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/55903">https://doi.org/10.18910/55903</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

金属ガラスの力学特性制御のための  
緩和状態エンジニアリングの原子論的研究

平成28年3月

宮崎 成正



金属ガラスの力学特性制御のための  
緩和状態エンジニアリングの原子論的研究

博士(工学)論文提出先  
大阪大学大学院基礎工学研究科

平成28年3月

宮崎 成正



## Abstract

Metallic glasses have unique mechanical properties such as high strength, high elastic strain limit and high wear resistance, and has been promised to use as structural materials. However the brittle failure is a disadvantage of metallic glasses to use practical application, thus it is important to improve the plastic deformability. In this thesis, pressurized-thermal loading process was newly proposed, which improve plastic deformability by realizing less relaxed glassy state, so called rejuvenation. The reason of improvement of plastic deformability in this rejuvenated metallic glass is revealed by theoretically approach and atomistic viewpoint. Moreover the glassy state constructed by pressurized cooling process is unique glassy phase owing high-density well-ordered yet high-energy.

First, the temperature dependence of viscosity of Cu-Zr bulk metallic glass above the glass transition temperature  $T_g$  is investigated by using both molecular dynamics technique and a recently developed energetic technique. The temperature decadency of viscosity at the supercooled liquid state is very important information to understand rejuvenation behavior.

Second, atomistic study proposes the application of compressive hydrostatic pressure during the glass-forming quenching process and demonstrates highly rejuvenated glass states that have not been attainable without the application of pressure. The pressure-promoted rejuvenation process increases the characteristic short- and medium-range order, even though it leads to a higher-energy glassy state. This “ local order ”-“ energy ” relation is completely opposite to conventional thinking regarding the relation, suggesting the presence of a well-ordered high-pressure glass/high-energy glass phase. Moreover the rejuvenated glass made by the pressure-promoted rejuvenation exhibits greater plastic performance than as-quenched glass and greater strength and stiffness than glass made without the application of pressure.

Finally, I report on the design of a high-density/well-ordered yet high-energy glassy phase realized by pressurized-quenching process. This unique less-relaxed state may be against our knowledge on the structural aspect of metallic glass via the conventional free-volume theory that the decrease of full-icosahedra in less-relaxed state is realized by rapid cooling process. Because the technique used here still remains in laboratory experiments, understanding of the fundamental nature of this unique phase is required for its practical use. Accordingly, we focus on its structural properties and relaxation behavior through directly monitoring the evolutions of potential energy, full-icosahedral (FI) clusters, and anti-free volume along with the processes. Unlike the case of aging where the existence of icosahedral cluster is stable, the icosahedral cluster in such high-density/high-energy phase behaves quite unstable and strongly connected with anti-free volume.

# 目 次

<b>第 1 章</b>	<b>序論</b>	<b>1</b>
1.1	金属ガラス . . . . .	1
1.1.1	金属ガラスについて . . . . .	1
1.1.2	構造材料としての金属ガラスの実用化に向けての現状と問題点 . . . . .	4
1.1.3	金属ガラスの延性能向上に向けた現状と問題点 . . . . .	4
1.1.4	構造若返り現象による加工性や延性能向上の可能性 . . . . .	5
1.1.5	本研究の目的 . . . . .	6
1.2	論文の構成 . . . . .	6
<b>第 2 章</b>	<b>金属ガラスの過冷却温度域での粘性および緩和挙動</b>	<b>8</b>
2.1	緒言 . . . . .	8
2.2	解析手法 . . . . .	9
2.2.1	分子動力学法 . . . . .	9
2.2.2	Green-Kubo の線形応答理論による粘性係数の評価 . . . . .	9
2.2.3	Single Path Approximation ( SPA ) による粘性係数の評価 . . . . .	10
2.2.4	ABC 法による活性化工エネルギーとポテンシャルエネルギーの関係の評価 . . . . .	10
2.3	解析結果と考察 . . . . .	11
2.3.1	ガラス転移温度の算出 . . . . .	11
2.3.2	線形応答理論による粘性係数の評価 . . . . .	12
2.3.3	温度とポテンシャルエネルギーの関係 . . . . .	13
2.3.4	活性化工エネルギーとポテンシャルエネルギーの関係 . . . . .	15
2.3.5	活性化工エネルギーと温度の関係 . . . . .	16
2.3.6	Green-Kubo の線形応答理論と SPA 式による粘性係数の温度依存性 . . . . .	17
2.3.7	粘性係数の組成比依存性 . . . . .	21
2.4	結言 . . . . .	25
<b>第 3 章</b>	<b>圧力下熱負荷プロセスによる構造若返り手法の開発</b>	<b>26</b>
3.1	緒言 . . . . .	26
3.2	ガラス転移温度の静水圧依存性 . . . . .	27
3.3	圧力下熱負荷プロセス . . . . .	29
3.4	構造若返りマップ . . . . .	31
3.5	構造若返りの程度の合金組成依存性 . . . . .	33
3.6	構造若返りの程度の負荷静水圧依存性と合金組成依存性についての考察 . . . . .	36
3.7	構造若返りによりもたらされる局所幾何学的秩序性の変化 . . . . .	40

3.8 構造若返り手法の違いによる変形様態の違い . . . . .	42
3.8.1 単軸引張解析 . . . . .	42
3.8.2 ナノインデンテーション解析 . . . . .	45
3.8.3 単純せん断解析 . . . . .	47
3.8.4 変形様態や剛性・強度に対する組成の影響 . . . . .	47
3.9 結言 . . . . .	53
<b>第4章 高圧下冷却により作製された新奇高密度・高エネルギー金属ガラスの構造解析</b>	<b>54</b>
4.1 緒言 . . . . .	54
4.2 静水圧応力が自由体積変化や短距離秩序構造に与える影響 . . . . .	54
4.3 Anti free volume 解析によるガラス相の評価 . . . . .	59
4.4 緩和挙動 . . . . .	65
4.5 結言 . . . . .	67
<b>第5章 結論</b>	<b>68</b>
<b>参考文献</b>	<b>70</b>

# 第1章 序論

## 1.1 金属ガラス

### 1.1.1 金属ガラスについて

1960年にAu-Siの共晶組成合金を加熱して液体状態とし、そこから急速凝固することでアモルファス（非晶質）構造をもった金属固体が創製可能であることが初めて立証された<sup>1)</sup>。つまり、急速凝固によって結晶化（構造規則化）に至る前に内部原子構造を凍結することで、系をアモルファス構造という準安定状態に維持することが出来ることが示された。それ以降日本においても東北大学の研究グループなどによって様々な合金系におけるアモルファス構造を実現できる組成の探索や、創製したアモルファス金属の物性についての研究が盛んに行われた<sup>2, 3, 4, 5, 6)</sup>。

研究の飛躍的な発展は1977年にMasumotoにより開発された単ロール法と呼ばれる急速冷却方法による<sup>7)</sup>。これにより、比較的結晶化しやすい合金系であっても、アモルファス化することが可能となった。バルクではなくリボン状の薄い試料ではあるが、多くの合金組成でアモルファス金属が安定的に創製され、アモルファス金属の力学特性や機能性に関する各種物性の合金組成依存性などの系統的な研究が進んだ。構造や物性を再現良く測定することが可能となったことで、アモルファス金属が高強度<sup>8)</sup>、高耐食性<sup>9)</sup>および軟磁性<sup>10)</sup>などの優れた特性を持つことが明らかとなり、磁性材料やメッキ膜素材などとして実用化された。しかしながら、当時はまだリボン状のアモルファス金属の創製に限定されており、構造材料として使用するために不可欠なバルクのアモルファス金属の創製には至っていない。

1988年ごろからになると、合金組成の変化させた系統的研究がさらに進み、結晶化が起こりにくい合金組成が数多く報告されるようになった<sup>11, 12)</sup>。これらの合金では、アモルファス状態から昇温して行く際に、ガラス転移温度  $T_g$  が観察される。図1.1には示差走査熱量分析（Differential Scanning Calorimetry, DSC）チャートを示している。結晶化が起こりにくいアモルファス金属ではこのDSCチャートで図1.1(b)に示すように明確な  $T_g$  が観察される。これは、結晶化が容易でないため、結晶化温度  $T_X$  が高く  $T_g$  以上であるため観測されるものである。 $T_X$  が低い従来の合金では、 $T_g$  が観測される前に融解してしまう

ため  $T_g$  が観測されることはない。このような明瞭なガラス転移温度を示すアモルファス金属は金属ガラスと呼ばれる。ガラス転移温度  $T_g$  の物理的意味については現在も研究が行われているところであるが、合金は  $T_g$  以下の温度でアモルファス構造のままほぼ凍結された状態となると考えることができる。しかしながら、この  $T_g$  よりも低温側に結晶化温度  $T_x$  がある ( $\Delta T_x = T_x - T_g < 0$ ) 多くの合金系では、その状態からも結晶化が生じる可能性があり、アモルファス構造の安定性は高くない。一方で、ガラス転移温度が観測される合金系では、この  $T_g$  よりも高温側に結晶化温度  $T_x$  があるため ( $\Delta T_x = T_x - T_g > 0$ )、 $T_g$  よりも高温であっても  $T_x$  よりも低温であれば結晶化が起こりにくく、アモルファス構造の安定性が高い。この  $T_g$  から  $T_x$  までの温度域は過冷却温度域と呼ばれ、この温度域でのガラスの状態は過冷却液体状態と呼ばれる。このような過冷却液体状態の結晶化に対する高い安定性を有するガラスでは、数ミリメートルからセンチメートル級のバルク試料の作製が可能となる。バルク試料の作製が可能となる金属ガラスの発見により、アモルファス金属は構造材料としての応用が期待されるようになった。金属ガラスとなる合金組成の特徴として、(1)3種以上の合金組成元素を含み、(2)原子半径が互いに 12% 以上異なり、(3)混合熱が負となることが経験的に知られている。これは Inoue によって初めて提案された<sup>13, 14)</sup>。その後はこれらの経験則による金属ガラス創製研究の進展に伴い、同時に計算科学による理論的な側面からの研究も盛んになった。

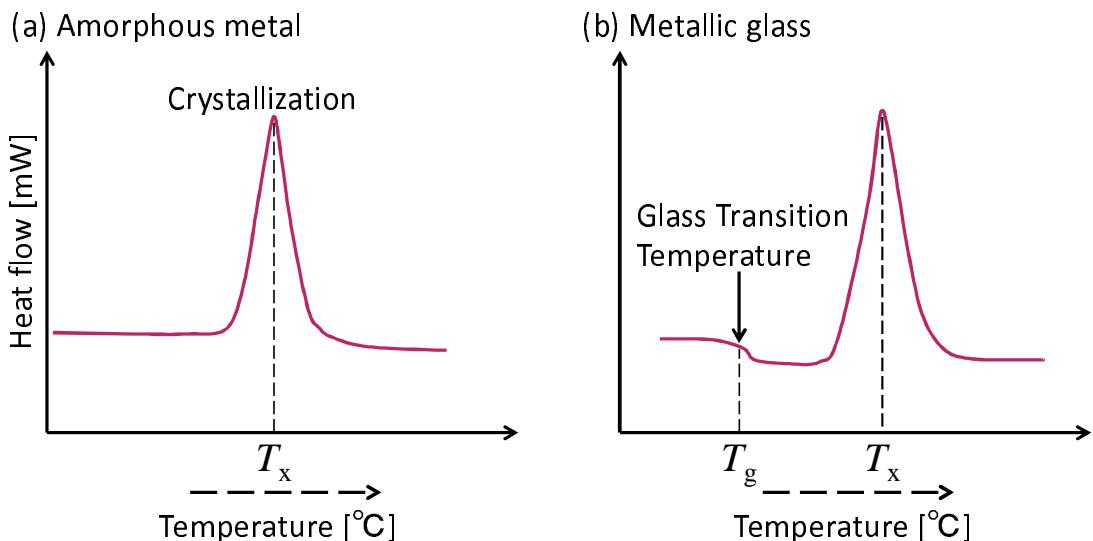


Fig. 1.1: Schematic illustration of DSC chart.

結晶化のしにくさは理論的にガラス形成能 (GFA:Glass Forming Ability) と呼ばれる<sup>15)</sup>。より GFA の高い合金では過冷却過程で結晶化が生じない臨界冷却速度<sup>16)</sup>が小さいた

め、より寸法の大きい金属ガラスの作製が可能である。臨界冷却速度は GFA を見積もるパラメータであるが<sup>17, 18)</sup>、これを実験的に測定困難な組成系に対する間接的パラメータとして、 $T_g$  を融点  $T_m$  で除した換算ガラス化温度  $T_{rg}$ <sup>19, 20)</sup>、過冷却液体の温度幅  $\Delta T_X$ <sup>15)</sup>、および Angell プロットにおける粘性係数や緩和時間の増加率である fragility<sup>21, 22, 23)</sup>が知られている。ここで Angell プロットとは平衡液体からガラス転移温度までの温度域における粘性または緩和時間の温度依存性を示したグラフで（図 1.2）、ガラスを形成する材料が過冷却状態からガラス転移を起こす際の動的因子の振る舞いを示すために用いられる。ガラス転移において原子運動が凍結し、構造緩和時間や粘性係数などの動的性質を表す値は急激に増加する。特に Angell プロットにおける粘性係数の温度依存性がアレニウス型のものを strong なガラスといい、ガラスの代表例であるシリカガラスのような共有結合を有する物質が挙げられる<sup>21, 22, 23)</sup>。一方、粘性係数が非アレニウス性を示し Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 則<sup>24, 25, 26)</sup>でよく近似できるものを fragile なガラスといい、高分子化合物やアモルファス金属が分類される。ここで Angell プロット中のガラス転移点における粘性係数の増加率である fragility は、ガラスを形成している物質によって大きく異なることが知られており、strong なガラスで小さくなり fragile なガラスで大きくなる<sup>27)</sup>。また Tanaka らによって GFA および臨界冷却速度との相関が示唆されているが<sup>28)</sup>、fragility の違いがガラスを形成する物質の一体何に起因しているのは明らかになっていない。

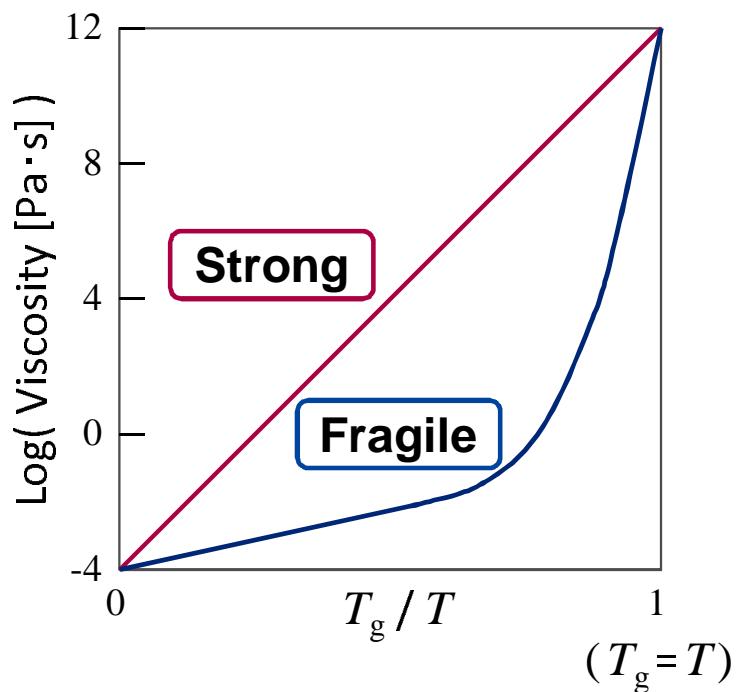


Fig. 1.2: Schematic illustration of Angell plot.

これらの問題の解明・解決のために、実験以前に特性予測が可能である原子論的手法を

用いた計算科学的研究に期待が集まっている。温度と粘性の関係の原子論的予測については、これまでの原子論的解析手法では取り扱うことができる時間スケールが極めて短く、ガラス転移温度付近で粘性評価が不可能であったためほとんどなされてこなかった。しかし近年、加速計算手法<sup>29, 30, 31)</sup>が開発され、ガラス転移点近傍の高粘性状態の解析が可能となりつつある。本研究ではその加速手法を用いて広範囲の温度域に対する金属ガラスの粘性予測を実施する。

### 1.1.2 構造材料としての金属ガラスの実用化に向けての現状と問題点

金属ガラスの登場以降、構造材料としての応用に向けた様々な研究が行われてきた<sup>32, 33, 34, 35)</sup>。中でも最近では、金属ガラスが結晶金属と比較して液体冷却時に固化する際の体積収縮率が小さく、原子オーダーの精密転写が可能であることから、ナノインプリントィング・ナノモルディング技術による高速ナノ構造部品創製のための素材として期待されている<sup>36)</sup>。これら加工技術において、熱可塑温度域（過冷却温度域）での粘性流動性や、複雑な形状への転写のための塑性変形能といった金属ガラス特有の性質が利用され、成形時の環境条件やガラスの組成など制御することにより粘性や塑性変形能といった力学特性を適切に制御することが、成形加工技術向上において求められている。これら加工プロセスでは温度変化に対する粘性流動性の変化が最終的な部品の加工精度に大きく影響するため、使用素材の温度と粘性との関係を正確に知り、それに基づき的確な温度制御をすることが求められている。その制御則の確立に向けて、先に述べた発達著しい計算科学的研究への期待が集まっている。

### 1.1.3 金属ガラスの延性能向上に向けての現状と問題点

ナノインプリントィング・ナノモルディング技術により作製したナノ部品として利用する際には、機械部品としての機能性・信頼性を確保するために、十分な剛性と韌性・延性（塑性変形能）が必要であるが、先に述べたように緩和が進行した金属ガラスは一般的に脆性的であることが多く、如何にして塑性変形能を持たせるかが問題となっている。金属ガラスの脆性の起源は一般的なセラミック材料のように原子間結合そのものにあるのではない。金属ガラスの原子間結合の様態はあくまで金属的であり、結合は本質的に延性的で直接的な脆性の起源とはならない。近年の研究によってその起源がせん断帯の発生と進展にあることが分かっている<sup>37, 38, 39, 40)</sup>。せん断帯が発生することによって、外部仕事がせん断帯内部の局所領域で消費され、せん断帯内部の著しい温度上昇による軟化（液化）が生じる<sup>41)</sup>。これによりせん断帯への変形がさらに集中し、最終的に破壊へと至る。このように、金属ガラスは原子レベルでは本質的に延性的性質をもつが、このようにせん断帯

というメゾン事象を介してマクロには脆性的な挙動を示す。

延性能向上の方針として2種類の取り組みがある。ひとつはせん断帯が発生してもそれが発達しない仕組みを金属ガラスに導入する方法である。具体的には、金属ガラス相中にナノ結晶、ナノ準結晶、ナノセラミックス粒子などを分散させる複相化である。分散粒子サイズを的確に制御することにより、効率的にせん断帯進展を抑制させることができ、マクロにはより均一な変形を得ることができる。均一変形を実現することで、外部仕事が材料全体で消費されることから、局所的な温度上昇や極端な軟化などを抑制することができマクロな延性能が大きく改善されるとともに、強度も向上する<sup>42, 43)</sup>。しかし、この手法はガラス創製過程において分散粒子がガラス母相に対して安定に存在できる場合に限られるため、適用範囲が限定される。もうひとつは、金属ガラスそのものの状態を変化させ均一変形を助長させる取り組みである。具体的には、金属ガラスをより未緩和の状態（緩和が進行する前の状態）に活性化することで、金属ガラス材料全体に欠陥（例えば自由体積や局所秩序性の乱れなど）を人工的に導入し、いたるところで変形が容易に発生するようにして、マクロな均一変形を導く手法である。金属ガラスの構造はマクロに見れば均一に見えるが、緩和が進んだ金属ガラスは局所的に不均一な構造を有しており、この不均一性が先ほど述べたせん断帯という局所変形を導く要因であると考えられている<sup>44, 45)</sup>。本手法ではより均一でより液体に近い未緩和状態を実現することによってせん断帯発生を防ぎ、延性能を改善している。このように緩和が進んだガラス構造を何らかの処理によって未緩和のガラス構造に変化させることを構造若返り（rejuvenation）という<sup>46)</sup>。

#### 1.1.4 構造若返り現象による加工性や延性能向上の可能性

構造若返りを実現する具体的な手法としては、強ひずみ加工<sup>47)</sup>やショットピーニング<sup>48)</sup>により塑性ひずみを加えることによる機械的なガラス構造活性化手法が報告されている。一方で近年、加熱・急冷熱負荷サイクルによる構造若返り手法がWakedaら<sup>49, 50)</sup>によって提案され、実験ならびに原子論的解析の両面からその実現可能性が立証されている。この熱的構造若返り手法では材料全体に均一な若返りをもたらし、十分に塑性変形能が確保できるという利点があり、これまでの各種手法に対して高い優位性を有することが示されている。またナノインプリンティングやナノモルディング技術との親和性が高く、成形されたナノ構造部材の延性を確保し、その健全性を高めることができる。ただしその一方で、十分な構造若返りを得るために冷却過程において急速な冷却が必要となるという欠点を有している。現実的に達成できる冷却速度には限界があるため、達成できる若返りの程度にも限界がある。この欠点を如何に克服するかが現在の課題となっている。

### 1.1.5 本研究の目的

本研究では、冷却速度を向上させる代わりに、圧力を負荷することによっても同様に、構造若返りが実現できることを計算機シミュレーションによって示し、冷却速度の問題を克服し、大きな若返りを冷却速度を高めることなく実現できる新規手法を提案する。本手法を“圧力下熱負荷構造若返りプロセス”と呼ぶ。そして圧力下熱負荷構造若返りプロセスにおける圧力および冷却速度を的確に制御することにより、エネルギー、自由体積、および局所秩序性などのガラス状態を制御する“ガラス状態エンジニアリング”実現に向けた予測的知見を与えることを目的とする。

## 1.2 論文の構成

本論文の構成は以下のとおりである。本第1章の序論に続き、第2章では過冷却温度域における粘性と温度の関係を明らかにするための加速分子動力学法 (Autonomous Basin Climbing (ABC) 法<sup>29, 30, 31)</sup>) を用いた計算科学的を確立し、それを用いて具体的な ZrCu 系合金の過冷却温度域での粘性の温度依存性や fragility の合金組成依存性を明らかにする。

第3章では、新規に提案する圧力下熱負荷プロセスによる構造若返り手法 (静水圧応力を負荷しながら、金属ガラス材料に対して昇温 - 等温保持 - 再急冷の熱処理過程を行う手法) において、圧縮の静水圧応力下でガラス転移温度  $T_g$  より高温の約  $1.2T_g$  以上での等温保持した条件において構造若返りが実現されることを分子動力学計算によって明らかにしたことについて述べる。また本手法による構造若返りの実現可能性を様々な金属ガラス組成において検討し、多くの合金で構造若返りが実現されるが、一部の合金ではむしろ構造若返りとは逆の構造緩和が進行することについて述べる。そしてこのように、組成により構造若返り応答が変化することの物理的背景を理解するために、原子拡散の温度依存性解析を行った結果を示し、過冷却温度域における静水圧による緩和の遅延の度合いの違いが、若返りの有無を左右していることを明らかにする。そして、圧力下熱負荷構造若返りプロセスにより実現された若返りガラス構造、従来の早い冷却速度により実現された若返りガラス構造、および若返り前の初期モデルに対して変形解析 (単軸引張り解析およびナノインデンテーション試験) をそれぞれ行い、圧力下熱負荷プロセスによる構造若返りによって、構造若返り前と比べて高いヤング率と塑性変形流動応力を維持したままより均一的な変形挙動がもたらされるという、剛性と塑性変形能が両立できる可能性を示す。

第4章では、圧縮の静水圧下での冷却プロセスにより得られたガラス状態の詳細について議論する。高圧下の冷却過程で得られた金属ガラスの inherent structure (内部構造) の詳細解析を示し、圧力下熱負荷プロセスで得られたガラスが高エネルギーでありながら

高密度・高秩序性を持ったこれまでにない新奇高圧ガラス相である可能性を示す。これまで、より構造若返りが進んだ未緩和で高いエネルギー状態にあるガラスは、構造若返り前のガラスより多くの自由体積 ( free volume ) を有し、短距離、中距離局所秩序が減少することが常識となっていた。しかしこの高圧ガラス相は、構造若返りによって未緩和で高いエネルギー状態にあるにもかかわらず、若返り前のガラスより小さい自由体積を有し、なおかつ高い短距離、中距離秩序を有することを示す。

第5章では、結論を述べ、本研究を総括する。

# 第2章 金属ガラスの過冷却温度域での粘性および緩和挙動

## 2.1 緒言

液体金属を急冷すると通常の凝固点でも結晶化せずに過冷却液体となり、さらに冷却するとガラス転移点と呼ばれる温度で固化してアモルファス金属となる<sup>1)</sup>。高いガラス形成能を持ち、比較的遅い冷却速度でも結晶化せずバルク材として作製が可能な金属ガラスは、同時にガラス相からの昇温過程において、ガラス転移温度から結晶化開始温度までの温度域が広い<sup>15)</sup>。このため、過冷却液体の安定性とガラス形成能との関係が注目されている。過冷却液体において、温度の低下とともに粘性係数や構造緩和時間など動的因子が急速に増加し、ガラス転移点は粘性係数が  $10^{12}$  Pa·s、または構造緩和時間が 100 s に値する時間として定義されている<sup>21, 22)</sup>。そして、過冷却液体の動的特性は粘性係数と温度の関係を表す Angell プロットを用いて議論されている<sup>21, 22)</sup>。

過冷却液体のマクロな特性評価が実験によって行われる一方で、金属ガラスがなぜ広い温度域の過冷却液体状態をもつのかは現在も明らかではない。これを根本的に明らかにするためには、過冷却液体における粘性係数と原子構造についての情報が必要となるが、実験による過冷却液体状態の内部構造を直接観察するのが困難なため、内部構造の情報を直接獲得できる分子動力学 (MD) 計算による解析が有力な手段である。しかしながら、MD 法においては通常数十ナノ秒程度の短時間の原子ダイナミクスしか捉えることができないため、原子構造に関する情報は得られるものの、緩和がきわめて遅くなるガラス転移点付近での粘性係数に関する知見を得ることは困難である。このため、MD 法を用いて過冷却液体状態の粘性係数を議論した研究はこれまでほとんどない。

近年、広い温度域での液体状態の粘性係数を原子モデリングから求める新しい手法が、Kushima らによって開発された<sup>29, 30, 31)</sup>。この手法では、Autonomous Basin Climbing (ABC) 法を近似した Single Path Approximation (SPA) による解析によってエネルギー論による観点から粘性係数を算出する。原子論的解析に基づいているので、従来の実験と原子モデリングで困難であった、内部構造と粘性係数の両方を評価することが可能である。

そこで本研究では，Kushima らの手法を CuZr 金属ガラスに適用し，ガラス転移温度以上の広い温度域での粘性係数と温度との関係を調べる。CuZr 金属ガラスは，無秩序充填に近い原子構造をもつことが実験により報告されており，構造が比較的単純であることから，この系を対象とした MD 解析が多数行われている。現在までに，液体状態から金属ガラスへと転移する際に生じる内部構造の変化と弾性定数<sup>51)</sup>，微視的変形機構<sup>52, 53)</sup>，そしてせん断帯に関する原子論的な報告<sup>38)</sup>がある。一方，粘性係数に関する知見がなかったために，原子論的観点から過冷却液体での粘性係数のふるまいや，せん断帯での変形抵抗の低下を議論することはできなかった。本研究では，CuZr 金属ガラスについて，Green-Kubo の線形応答理論と Kushner らの手法の両方を用いて過冷却液体状態での粘性係数を算出して，粘性係数の温度依存性を原子論的観点およびエネルギー論的観点から検討する。

## 2.2 解析手法

### 2.2.1 分子動力学法

MD 法は，個々の原子の運動方程式を解くことで，各原子の位置と運動量の時間発展を解析する手法である。個々の原子に働く力は，断熱近似のもと原子間ポテンシャルより求められる系の全エネルギーの微分により与えられる。

CuZr 金属ガラスに対する二体間ポテンシャルとして，Kobayashi ら<sup>51, 52, 54)</sup>によって提案された次式の Lennard-Jones4-8 を用いた。

$$\Phi(r) = \begin{cases} -A/r^4 + B/r^8 + Cr + D & (0 \leq r \leq R_{\text{cut}}) \\ 0 & (R_{\text{cut}} \leq r) \end{cases} \quad (2.1)$$

ここで， $r$  は原子間の距離， $R_{\text{cut}}$  はカットオフ距離，定数  $A, B, C, D$  は CuZr の最隣接原子間距離，弾性特性を再現するように決定されている。本研究では，周期境界条件を全方向に適用する。また Parrinello-Rahman 法<sup>55)</sup>により圧力を 0 MPa に制御し，Nose-Hoover 法<sup>56, 57)</sup>により温度を制御した。なお 1 step を 1.0 fs とする。

### 2.2.2 Green-Kubo の線形応答理論による粘性係数の評価

粘性係数や拡散係数などの輸送係数はある量の時間相關関数と関係付けられる。Green-Kubo の線形応答理論<sup>58, 59)</sup>により，せん断応力の時間相關関数の積分から粘性係数  $\eta$  は，

$$\eta(T) = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \sigma^{xy}(t) \sigma^{xy}(t + \tau) \rangle d\tau \quad (2.2)$$

で求められる。ここで  $V, k_B, T$  はそれぞれ体積，ボルツマン定数，温度であり  $\sigma_{xy}$  は  $x$  面に対する  $y$  方向のせん断応力成分である。応力成分は

$$\sigma^{xy} \equiv \frac{1}{V} \left[ \sum_j m_j v_j^x v_j^y + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} r_{ij}^x F_{ij}^y \right] \quad (2.3)$$

で求められる。ここで、 $m_j$ ,  $v_i^x$ ,  $v_j^x$  はそれぞれ  $j$  原子の質量、 $x$  方向の速度、 $y$  方向の速度であり、 $rij^x$  は原子  $i$  と原子  $j$  の相対ベクトルの  $x$  方向の成分、 $F_{ij}^y$  は原子  $j$  が原子  $i$  に及ぼす力の  $y$  方向成分である。

### 2.2.3 Single Path Approximation (SPA) による粘性係数の評価

原子の熱振動によるゆらぎを無視した安定な状態間での遷移、すなわちポテンシャルエネルギー曲面上での遷移を考える。ここで安定な状態とは、内部構造の配置がとりうる  $3N$  次元のポテンシャルエネルギー曲面上で活性化障壁に囲まれた準安定な状態である、超平面上の概念的な凹みを意味する basin の極小にある状態であり、この状態は inherent structure と呼ばれている。まず inherent structure 間の状態遷移をマルコフ連鎖と仮定する。そして Green-Kubo の線形応答理論を平衡方程式で表した Network Model における状態遷移を単一の経路と仮定した SPA により、粘性係数は

$$\eta(T) = C_0 \sigma_0^2 \nu_0^{-1} \exp[Q(T)/k_B T] \quad (2.4)$$

で表される。ここで、 $C_0$ ,  $\sigma_0$ ,  $\nu_0$  はそれぞれ単位換算されたフィッティング定数であり、 $Q(T)$  は活性化工エネルギーである。式 2.4 は実験結果を説明するために用いられてきた経験式と同じ型であるが、 $Q(T)$  の算出には以下に示す Kushima らの手法を用いるため、式 2.4 を SPA 式と呼ぶ。式 2.4 から粘性係数の温度依存性を求めるためには、活性化工エネルギーの温度依存性を評価する必要がある。そこで本研究では inherent structure の、

1. 温度とポテンシャルエネルギーの関係を評価する。
2. 次に活性化工エネルギーとポテンシャルエネルギーの関係を評価する。
3. 1, 2 の結果を組み合わせて活性化工エネルギーの温度依存性を求め、式 2.4 より粘性係数の温度依存性を得る。

以上、3 つの手順を経て粘性係数の温度依存性を求める。

### 2.2.4 ABC 法による活性化工エネルギーとポテンシャルエネルギーの関係の評価

活性化工エネルギーを求めるため、位相空間において系が停滞しているポテンシャルエネルギー曲面上での basin に penalty function を加えることで系の変化を促進させ、新たな basin へと遷移させる ABC 法のアルゴリズムを用いる。ABC 法により、ポテンシャルエネルギー曲面上での極小と最小化経路を通る遷移過程での最大であるポテンシャルエネルギーを得る。このようにしてポテンシャルエネルギー曲面の極小と鞍点を得ることで、系

の状態変化の遷移経路の軌跡である Transition state pathway ( TSP ) 軌跡を得る . ABC 法における構造変化を促すためのアルゴリズムを以下に示す .

1. 初期のポテンシャルエネルギー極小値とその配置を決定する .
2. ポテンシャルエネルギーに penalty function を加え , ポテンシャルエネルギー曲面の basin を埋めることで状態の遷移を促す .
3. 加えた penalty function の影響が小さくなるまで系を緩和し , 新たなポテンシャルエネルギー極小値と配置を求める .
4. 遷移状態におけるポテンシャルエネルギーの極大の状態を鞍点とする .
5. 十分な広さの配位空間上でのサンプリングが完了するまで , (2)-(4) を繰り返し行う .

penalty function はガウス関数

$$\phi(r) = W \exp[-(r - r_0)^2 / 2\sigma_0^2] \quad (2.5)$$

で表され ,  $r_0$  は penalty function を加える前の原子の位置 ,  $r$  は遷移途中の原子の位置である . また  $W$  は頂点の高さ ,  $r_0$  は頂点の位置 ,  $\sigma_0$  は変曲点の位置を表すパラメータである . ここで ,  $W$  の値を 0.01 eV ,  $\sigma$  の値を 0.65 Å とする .

## 2.3 解析結果と考察

### 2.3.1 ガラス転移温度の算出

原子数 13500 個のモデルを用いて , *NPT* アンサンブルでの液体急冷法により Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> 金属ガラスモデルを構築した . 3000 K の融解状態にある系を , 1.0 K/ps の速度で冷却する . 過冷却液体における粘性係数の温度依存性を評価する上で , 基準となる  $T_g$  を求める必要がある . 急冷時にアモルファス状態で固化するときの温度に対する体積変化率は ,  $T_g$  において変化することが知られている . そこで始めに適当な温度を仮のガラス転移温度とし ,  $T_{g,0}$  とおく . 次に  $T_{g,0}$  を用いて , 高温側での温度領域 ( $T_{g,0} + 750$ ) ~ ( $T_{g,0} + 250$ ) K , 低温側での温度領域 ( $T_{g,0} - 250$ ) ~ ( $T_{g,0} - 750$ ) K をそれぞれ直線近似して交点を新たに  $T_{g,1}$  とする . この操作を繰り返して算出された  $i$  番目の温度  $T_{g,i}$  が  $|(T_{g,i} - T_{g,i-1})/T_{g,i}| < 10^{-6}$  となるまで反復する . この方法により  $T_g$  はおよそ 910 K と算出された . MD 法において求められた  $T_g$  は実験で観察される温度 ( 600~700 K ) と比較して高温である . これはガラス転移が冷却速度に依存し , 本解析では 1.0 K/ps という大きな冷却速度を用いたためである .

### 2.3.2 線形応答理論による粘性係数の評価

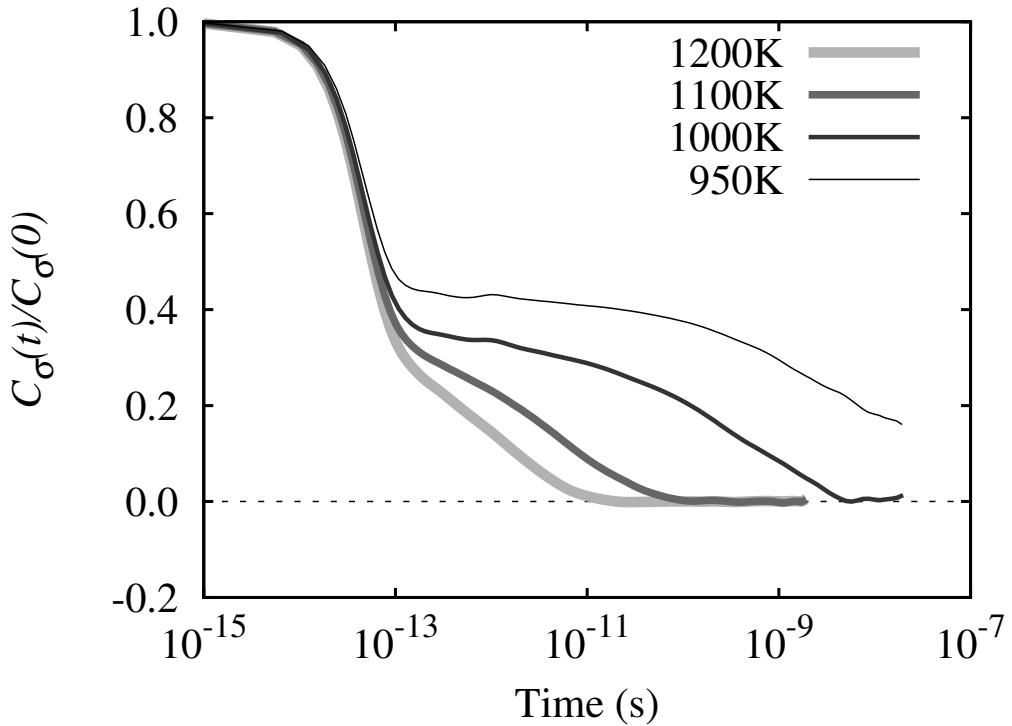


Fig. 2.1: Shear stress correlation functions at 950, 1000, 1100, 1200 K.

Green-Kubo の線形応答理論により粘性係数を求めるため、せん断応力の時間相関関数  $C_\sigma(t) = \langle \sigma^{xy}(0)\sigma^{xy}(t) \rangle$  を算出する。原子数 500 個のモデルを用いて、液体急冷法により 1000~3500 K の初期モデルを得る。この初期モデルに対してせん断応力の時間相関がなくなる時間よりも十分に長い時間、NVE アンサンブルでせん断応力の時間相関関数を計算する。

図 2.1 にせん断応力の時間相関関数の温度依存性を示す。温度が低くなるにつれ緩和時間が大きくなっている。相関関数の概形から、2 段階の緩和過程が存在することが考えられる。ここで短い時間スケールの緩和は温度にそれほど影響されないが、長い時間スケールの緩和は温度が低下するにしたがって遅くなっていく様子が見られる。

1000 K での緩和時間は 10 ns ほどであり、これより長時間の解析は通常の MD 法において困難である。本解析では 950 K での時間相関関数も計算したが、図 2.1 で示すように計算時間の制約上、収束には至らなかったため、粘性係数は 1000 K 以上の温度域で算出する。せん断応力の時間相関関数を積分することで式 2.2 より求めた粘性係数は図 2.6 に

示す。

### 2.3.3 温度とポテンシャルエネルギーの関係

ポテンシャルエネルギー曲面は体積に依存する。本研究では全ての温度で同じポテンシャルエネルギー曲面を扱うために、以降の inherent structure に関する全ての解析で  $T_g$  での体積を用いる。

原子数 100 個のモデルに対して、液体急冷法によって  $T_g$  まで冷却し、次に  $T_g$  で  $NPT$  アンサンブルにより 10 ps 緩和しモデルを作製する。このモデルの体積を全ての温度で用いる。得られたモデルを 2100 K まで加熱して再び液体状態にした後急冷する。急冷過程における各温度の原子配置を初期モデルとする。また  $T = 2200 \sim 8000$  K に対応する系に対しては、設定温度で  $NVT$  アンサンブルを用いて 10 ps 緩和したものを初期モデルとする。この初期モデルに対して、 $NVT$  アンサンブル条件下で 20 ns 緩和を行い、10 ps ごとに原子配置を出力する。その後、各原子配置データに対して quenching ( 每ステップ全原子の速度を 0 とする冷却速度無限大の急冷 ) を行いポテンシャルエネルギー曲面上での basin の極小である inherent structure を得る。

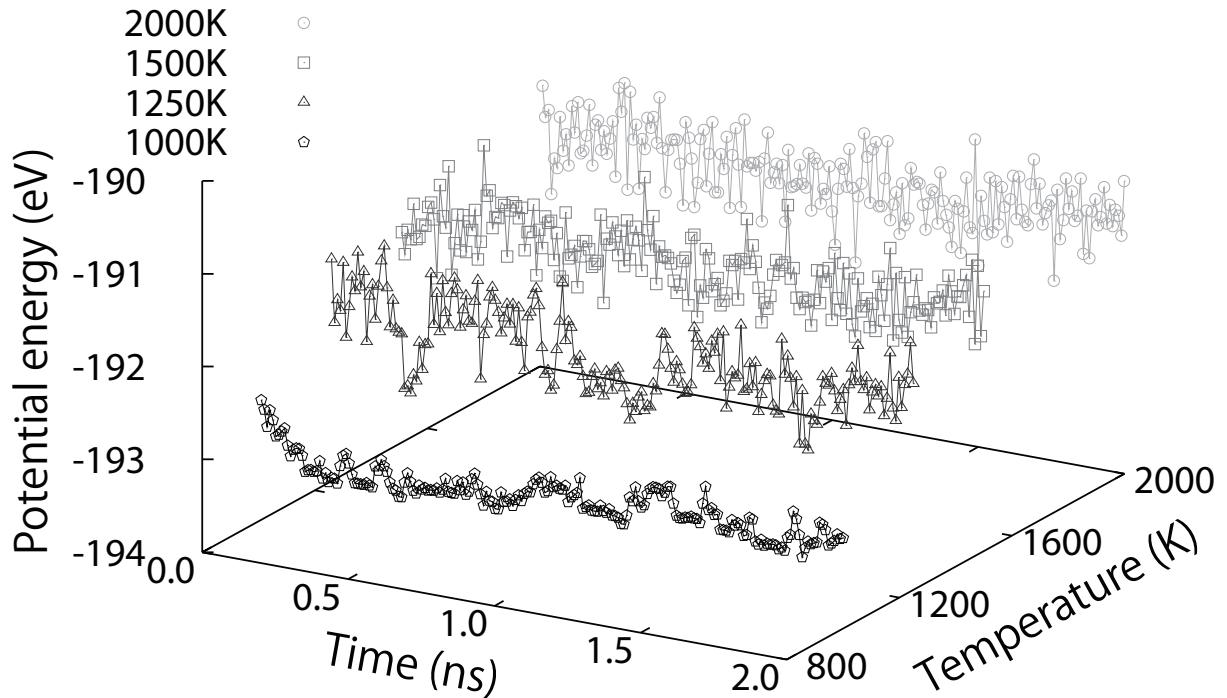


Fig. 2.2: Potential energy of inherent structures at 1000, 1250, 1500, 2000 K.

1000, 1250, 1500, 2000 K での inherent structure のポテンシャルエネルギーを図 2.2 に

示す。図 2.2 において inherent structure のポテンシャルエネルギーは 2000 K と 1500 K ではある一定値を中心として熱による大きなゆらぎが見られる。1250K でもゆらぎが見られるが、系の状態は一定時間エネルギーの低いところに留まる様子が見られる。1000K ではゆらぎは小さく、系の状態は低いポテンシャルエネルギーにより長く留まる。

inherent structure のポテンシャルエネルギーは、ポテンシャルエネルギー曲面上での basin の極小値を表している。この極小値をサンプリングすることでポテンシャルエネルギーの極小の状態密度を評価する。inherent structure のポテンシャルエネルギーの極小値の状態密度を図 2.3 に、平均値の温度依存性を図 2.4 にそれぞれ示す。図 2.4 において、温度に対するポテンシャルエネルギーのデータを、B-Spline 曲線によって補間している。

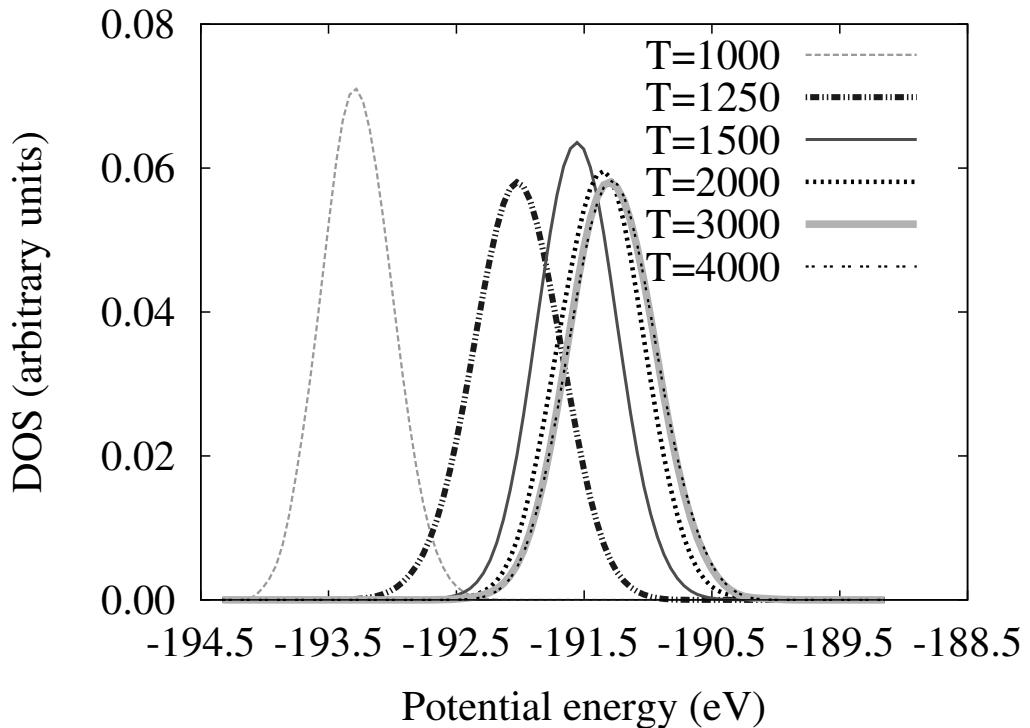


Fig. 2.3: Density of states (DOS) of potential energy of inherent structures at 1000, 1250, 1500, 2000, 3000, 4000K.

図 2.3 において 3000 K と 4000 K では違いがみられず、1250 K になると分布がなだらかとなり、1000 K では少し尖った概形となる。また図 2.3 と図 2.4 より、約 3000 K 以上の高温では inherent structure のポテンシャルエネルギーの状態密度と平均値に温度依存性が見られない。inherent structure のポテンシャルエネルギーの平均は、温度降下に伴って、 $T/T_g$  が  $2/3$  の範囲で減少が始まり、 $1/2$  の範囲では急速に減少する。

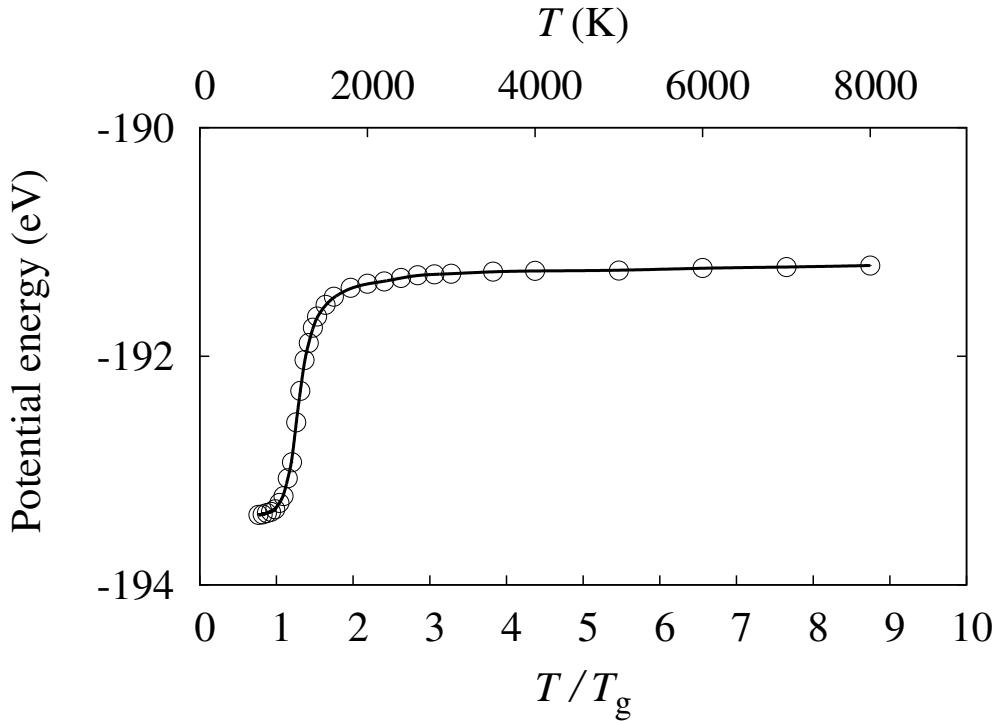


Fig. 2.4: Relationship between average potential energy of inherent structures and temperature. Solid line is a B-spline fitting curve.

この結果は、 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  金属ガラスにおける、液体状態のポテンシャルエネルギー曲面のと、りうる極小値と温度との関係を与える。3000 K 以上では構造に違いのない液体状態となっているが、3000 K 以下から高温の液体状態とは異なった構造が形成されはじめ、inherent structure のエネルギー状態に違いが生じる。1250 K ではポテンシャルエネルギー曲面に深い basin が生じており、熱ゆらぎも小さくなっているので、basin に留まる時間が陽に観察される。1000 K では、basin が深くなりさらに熱ゆらぎも小さくなるために、留まる時間はさらに長くなる。これは過冷却液体において粘性係数などの動的因子が急速に増大することの兆候であり、ポテンシャルエネルギー曲面上の深い basin から熱ゆらぎによって抜け出すことが困難になっているものと考えられる。

### 2.3.4 活性化エネルギーとポテンシャルエネルギーの関係

TSP 軌跡における basin の数を  $M$  個とすると、 $i$  番目の basin から  $j$  番目の basin への遷移の場合の数は、同じ活性化エネルギーのものも含めて  $(M - 1) \times (M - 1)$  個ある。ここで basin  $i$  から basin  $j$  に遷移する際の活性化エネルギー  $q_{ij}$  は、 $i, j$  間の最大の鞍

点のポテンシャルエネルギー  $E_{\text{saddle}}$  と basin  $i$  のポテンシャルエネルギー  $E_i$  との差をとつて  $q_{ij} = E_{\text{saddle}} - E_i$  で表される。 $M$  を 10000 個とした時のポテンシャルエネルギーに対する活性化工エネルギーの散布図を図 2.5 に示す。この散布図を基に、活性化工エネルギーについて検討する。SPA により粘性係数を算出するためにはポテンシャルエネルギーと活性化工エネルギーを一対一対応させる必要があるが、図 2.5 では 1 つのポテンシャルエネルギーに対する活性化工エネルギーは無数に存在する。そこで本研究では、以下で説明するポテンシャルエネルギーと活性化工エネルギーの 2 つの線形関係  $Q_{\max}(E)$ ,  $Q_0(E)$  について、活性化工エネルギーの温度依存性が粘性係数の温度依存性に与える影響について検討する。

図 2.5 の分布における上縁は、あるエネルギー状態の basin から多数ある別の basin へ遷移する際の活性化工エネルギーの最大値である。前述のように、basin  $i$  から  $j$  への遷移の活性化工エネルギー  $q_{ij}$  は、basin  $i$  のポテンシャルエネルギーと  $i, j$  間の最大の鞍点のポテンシャルエネルギーとの差から求めることができる。任意の basin からのすべての遷移について考えると、それらの遷移のすべての鞍点のうち、ポテンシャルエネルギーが最大となる鞍点は一つに決まるので、inherent structure のポテンシャルエネルギーが小さくなるに従って、線形的に最大の活性化工エネルギーが増加することになる。これは、図 2.5 の活性化工エネルギー分布における上縁が線形関係となっていることからも確認できる。いま、この線形関係を  $Q_{\max}(E)$  と表す。

次に、 $Q_0(E)$  について述べる。図 2.4 では、ポテンシャルエネルギーが 3000 ~ 8000 K でほぼ一定値となっており、この温度域での最大値を高温の極限でのポテンシャルエネルギーを仮定する。高温の極限では活性化工エネルギーが小さくなることから、ポテンシャルエネルギーの最大値に対応する活性化工エネルギーを仮に 0 と見なし、さらに活性化工エネルギーとポテンシャルエネルギーの傾きが  $Q_{\max}(E)$  と同じとした線形関係を  $Q_0(E)$  とする。実際には、十分高温では液体状態が保たれることはなく、また本解析は定積であるので高温の極限でも活性化工エネルギーが 0 になることはない。 $Q_{\max}(E)$ ,  $Q_0(E)$  をそれぞれ図 2.5 における点線、実線で表す。

### 2.3.5 活性化工エネルギーと温度の関係

図 2.4 における inherent structure のポテンシャルエネルギーと温度の関係と、図 2.5 における inherent structure の活性化工エネルギーとポテンシャルエネルギーの関係より、inherent structure の活性化工エネルギーと温度の関係について求めた。図 2.5 の活性化工エネルギーとポテンシャルエネルギーの関係  $Q_{\max}(E)$ ,  $Q_0(E)$  から得られた、活性化工エネルギーと温度の関係をそれぞれ  $Q_{\max}(T)$ ,  $Q_0(T)$  と表し図 2.6 に示す。

この結果より inherent structure の活性化工エネルギー、すなわち系の状態遷移のエネル

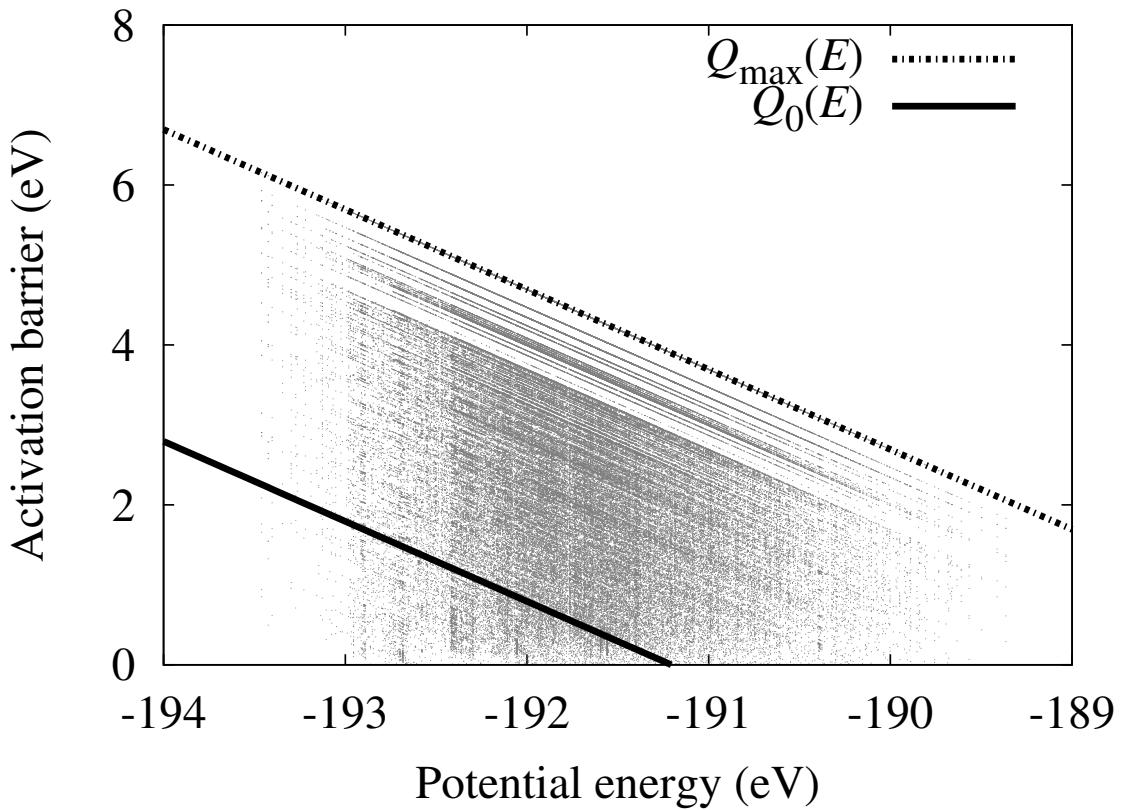


Fig. 2.5: Scatter plot of activation barrier vs. potential energy of inherent structures.

ギー障壁はポテンシャルエネルギー同様， $T/T_g \cong 3$  付近より増加が始まり， $T/T_g \cong 2$  より急速に増加する。これに対して高温においては熱ゆらぎが大きいため容易にエネルギー障壁を乗り越えられるが，低温においては熱ゆらぎが小さくなり，エネルギー障壁が高くなるため，系の遷移の頻度が急速に低下すると考える。

### 2.3.6 Green-Kubo の線形応答理論と SPA 式による粘性係数の温度依存性

液体状態から  $T_g$  までの粘性係数の増加挙動は，横軸を  $T_g/T$  とおいた Angell プロットを用いることで表される。ガラスを形成する物質は，Angell プロット上で直線となる strong なガラスと，下に凸な曲線となる fragile なガラスに分類できることが知られている（図 1.2）。Green-Kubo の線形応答理論より得られた各温度での粘性係数を図 2.7 に示す。また，図 2.6 より得られた inherent structure の活性化エネルギーと温度の関係を SPA 式に適用して得られた粘性係数についてもあわせて図 2.7 に示す。Green-Kubo の線形応答理論により求めた  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  金属ガラスの過冷却液体の粘性係数は，液体急冷において定積

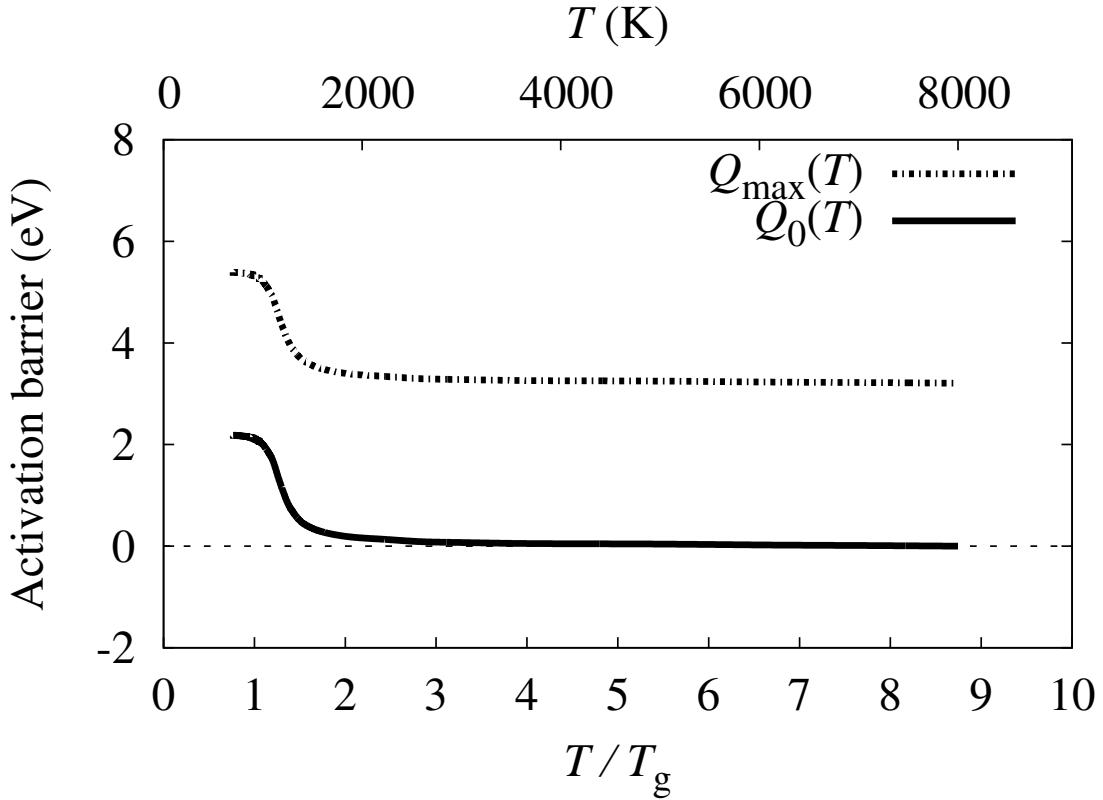


Fig. 2.6: Temperature dependence of activation barrier.

下で作成した初期モデルと定圧下で作成した初期モデルとの間でわずかに違いがみられるが，fragility に定性的な影響を与えるほどの差ではない．図 2.7 の結果では，温度が低下することで，系はポテンシャルエネルギーの低い状態に長時間トラップされており，状態遷移が生じるのに一定の時間が必要となることで粘性係数が高くなつたと考える．なお，粘性係数が高くなるほど緩和時間が長くなるため，Green-Kubo の線形応答理論では  $10^2$  Pa·s 以上の値を求めるることは困難である．

SPA 式を用いて粘性係数を算出するためには，まず定数  $C_0\sigma_0^2\nu_0^{-1}$  を決定する必要があるが，ガラスを形成する様々な物質は，実験において  $T_g/T = 0$  で  $\eta = 10^5$  Pa·s となることを用いた．さらに Angell プロットにおいて，ガラス転移温度は粘性係数が  $10^{12}$  Pa·s となる温度として定義されているので， $T_g/T = 1$  において  $\eta = 10^{12}$  Pa·s となることを用い，活性化エネルギーに温度に依らないスケール因子  $\alpha$  をかけた ( $Q_{\max}$  と  $Q_0$  それについて  $\alpha = 0.56, 1.35$  である)．また， $Q_{\max}$  と  $Q_0$  との比較のために活性化エネルギーが温度に依らず一定値  $Q_{\text{const}}$  とした場合での SPA 式による粘性係数の温度依存性も

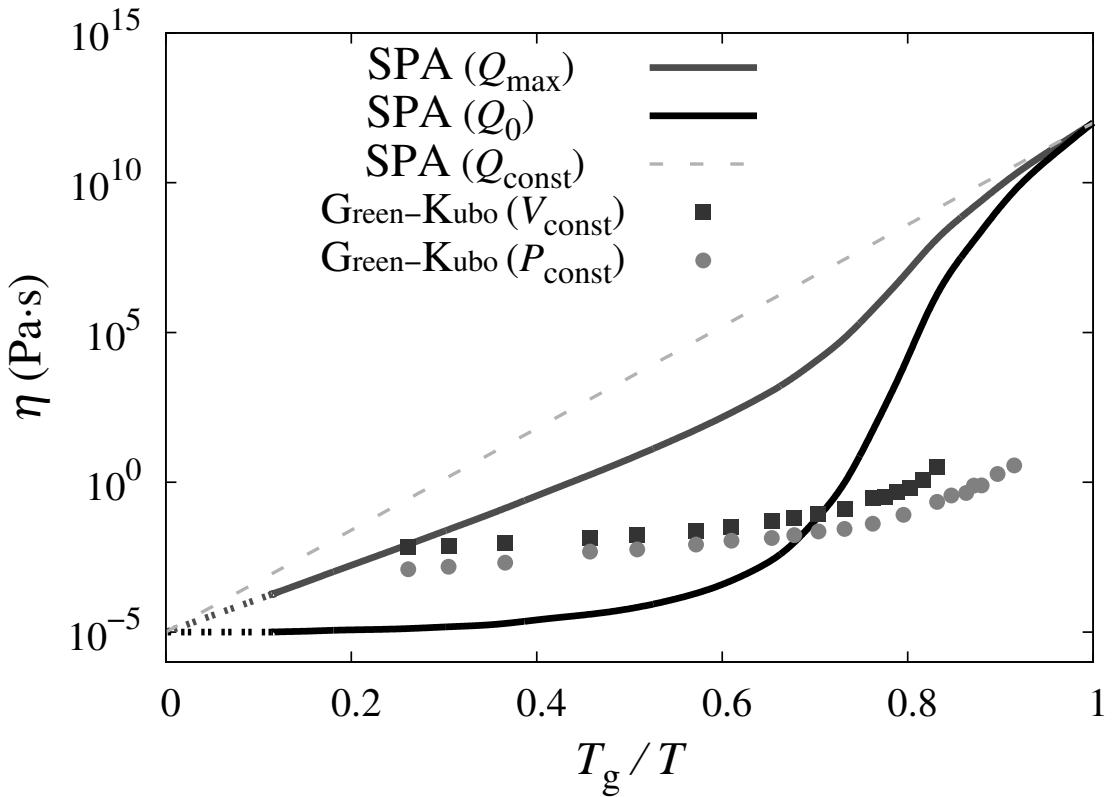


Fig. 2.7: Angell plots obtained from Green-Kubo relation and SPA.

図 2.7 に示す .

SPA 式は Green-Kubo の線形応答理論では求めることが困難な高い範囲まで粘性係数を求めることができている . 活性化工エネルギーが一定  $Q_{\text{const}}$  となるとき , Angell プロットは直線となり strong なガラスとなることが分かる . これは , 共有結合によるネットワークによって , 熱ゆらぎによる原子の配置換えが起きにくいシリカガラスなどの場合に相当する . すなわち , 活性化工エネルギーが温度の影響を受けにくいために粘性係数が Arrhenius 型の温度依存性を示す . また  $Q_{\text{max}}$  と  $Q_0$  は ,  $Q_{\text{const}}$  に比べ fragile な傾向をもつ . 特に  $Q_0$  の方が fragile な傾向を示し , これは高温の時の活性化工エネルギーに対する ,  $T_g$  に近づいた時の活性化工エネルギーの比が大きいために ,  $T/T_g \approx 2$  以下で急速に粘性が増加したことによる .

一方で , SPA 式ではガラス転移温度に近づくつれ過冷却液体の粘性係数の増加率が増大するという一般的な理解とは異なる振る舞いを示す . さらに , 図 2.7 から明らかかなように , SPA 式で求めた粘性係数は Green-Kubo の線形応答理論で求めたものより , 高い温度

で粘性係数の増加が生じており、より strong な傾向を示している。以上のことから、SPA 式では粘性係数が急速に増加するという定性的な性質は再現できているものの、増加が始まる温度や増加率などは定量的に再現できていないといえる。これは、図 2.7において  $Q_{\max}$  と  $Q_0$  で粘性係数の急速な増加が生じる温度に顕著な相違が生じていることから明らかのように、図 2.5 で示したポテンシャルエネルギーと活性化エネルギーの散布図から、両者の一対一の関係式の選び方に大きく影響されたことが一因である。

現状では粘性係数の定性的な評価に留まるが、SPA 式では  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  金属ガラスの液体状態の粘性係数の振る舞いに対するエネルギー論的観点からの説明を与えることに注目したい。粘性係数の増大は、図 2.6 で示したように  $T/T_g \cong 2$  からの活性化エネルギーの増大によってもたらされている。また、これは図 2.4 で示したように  $T/T_g \cong 2$  以下で低いエネルギー状態が出現し、図 2.5 で低いエネルギー状態では遷移する際の活性化障壁が高くなると仮定したためである。さらに将来的には、 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  金属ガラスの液体状態における MD 解析の内部構造解析の知見と合わせて議論することで、 $T/T_g \cong 2$  以下において低いエネルギー状態が出現した要因について原子構造論的な観点からの理解も可能であると考える。

### 2.3.7 粘性係数の組成比依存性

$\text{Cu}_x\text{Zr}_{100-x}$  ( $x = 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90$ ) の様々な組成比を対象とし, Green-Kubo の線形応答理論 (式 2.2) より粘性係数を解析する. 得られた粘性係数を Angell プロットにまとめたものを図 2.8 に示す.

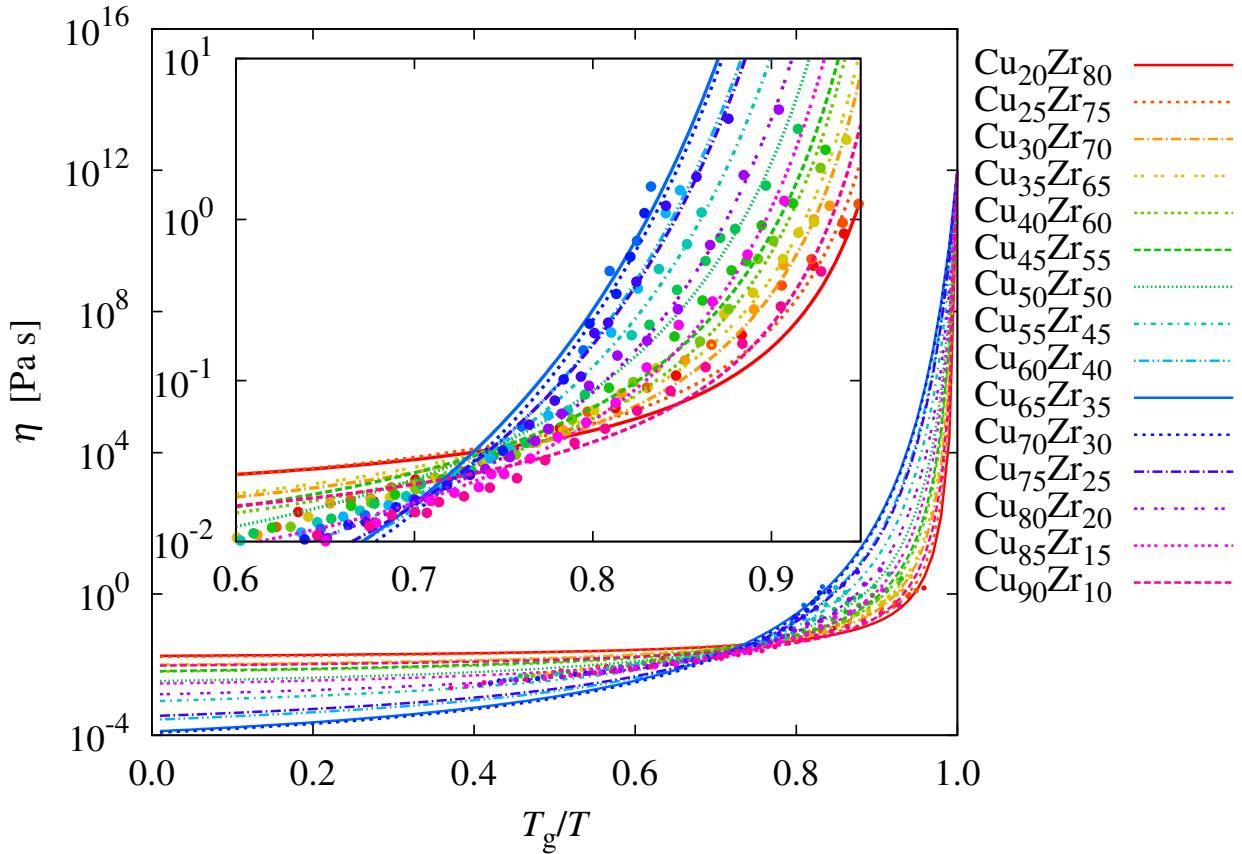


Fig. 2.8: Angell plot of  $\text{Cu}_x\text{Zr}_{100-x}$  ( $x = 20 \sim 90$  at.%).

ここで図 2.8 中の近似曲線は, fragile なガラスの粘性係数の近似として知られる Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) 則<sup>24, 25, 26)</sup>

$$\eta(T) = \eta_0 \log[D/(T - T_0)] \quad (2.6)$$

により近似し得られた曲線である. ここで  $\eta_0$ ,  $T_0$ ,  $D$  はそれぞれパラメータで, フィッティングに際して Angell プロットの条件である  $\eta(T_g) = 10^{12}$  Pa·s とする条件をつけた.

図 2.8 において,多くの物質においてガラス転移点は融点のおよそ 3 分の 2 の温度になるという Sakka-Mackenzie の 3 分の 2 法則<sup>60)</sup>を適用し  $T_g/T$  が  $2/3 \sim 1$  の範囲を過冷却温

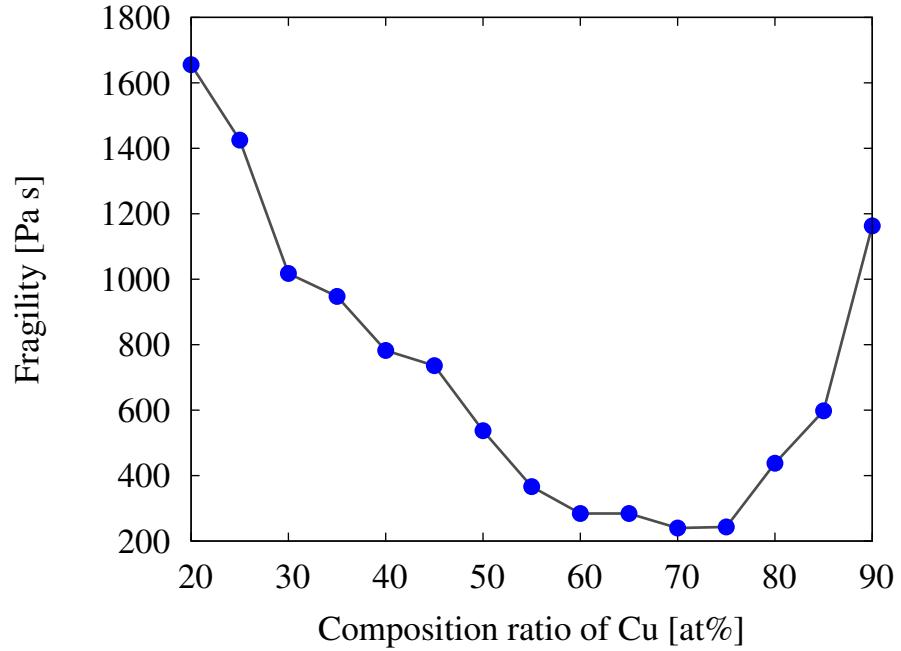
度域と考えると、粘性係数の増加は組成によらず融点付近で始まりガラス転移温度直前で急激に増加していることが分かる。

ここで近似曲線の形状と組成比の関係の議論のために、Angell プロットにおけるガラス転移温度での粘性係数の増加率である fragility,  $F$  を用いる。そこで、次式のように VFT 則による近似曲線を温度で解析的に微分することで、fragility を算出する。

$$F = -T_g \frac{d}{dT} [\log \eta(T)]_{T=T_g} = -T_g \frac{d}{dT} \left\{ \log(\eta_0 \exp[D/(T - T_0)]) \right\} \quad (2.7)$$

図 2.9(a) に fragility と組成比の関係、図 2.9(b) に VFT 則における定数である  $D$  と組成比の関係をそれぞれ示す。図 2.9(a)、図 2.9(b) より  $x = 65$  at.% 付近で fragility は最小、 $D$  は最大となる。この組成比は、CuZr 金属ガラスにおいて最も高い高いガラス形成能を示す組成比  $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$  と一致する。また、幾何学的に最も安定な原子配置のクラスターである正二十面体クラスターの割合を解析したシミュレーションにおいても、銅の組成比が 65 at% 付近において、その割合が高くなることが知られている<sup>53)</sup>。

(a)



(b)

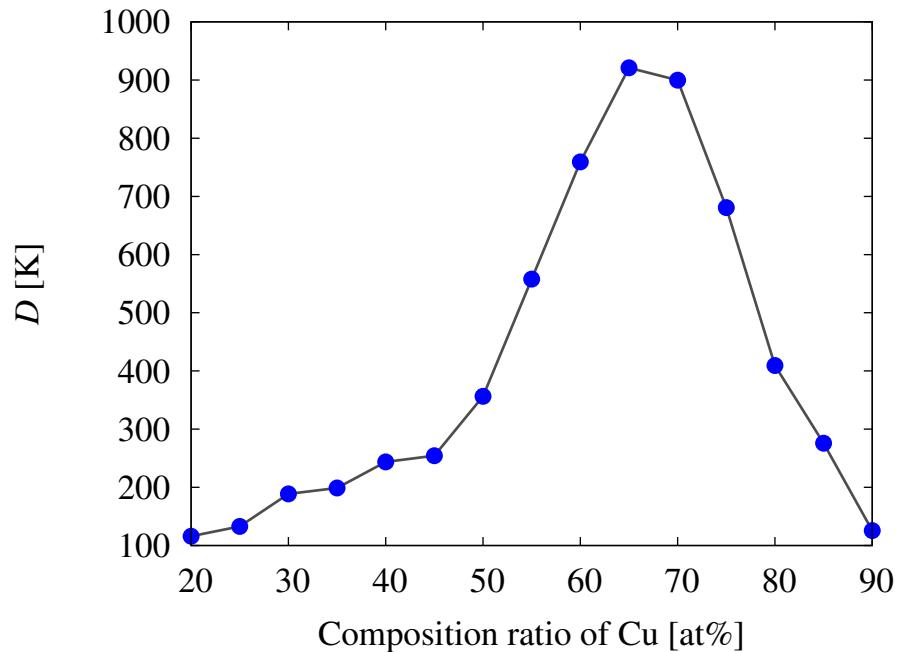


Fig. 2.9: Compositional ratio dependence of (a) fragility and (b)  $D$  .

次に、図 2.8 で用いた組成比の  $\text{Cu}_x\text{Zr}_{100-x}$  金属ガラスを解析対象とし、SPA 式により解析した Angell プロットを図 2.10 表す。ここで活性化工エネルギーは温度無限大においてゼロとする近似  $Q_0$  を用いた。 $T_g/T > 0.9$  でのガラス転移温度近傍においては、VFT 則で表される粘性係数の急激な増加ではなく、strong なガラスの増加挙動を示す。また、 $0.7 < T_g/T < 0.9$ 、すなわち約  $1.1T_g$  から約  $1.4T_g$  の過冷却温度域において、組成比依存性の影響が見られ、Cu の組成比が 65 at.% 付近では粘性係数の増加がより strong な振る舞いを示す。ガラスを形成する物質のなかで比較的ガラス形成能の低い金属ガラスは、最も結晶化しやすい温度域である  $1.2\text{-}1.3T_g$  において数ナノ秒程度で結晶化に至る。そのため、約  $1.1T_g$  から約  $1.4T_g$  の緩和挙動に関する知見は、これまで実験およびシミュレーションともになかった。本結果は、組成比により決まる内部構造の違いの影響が、fragility というガラス転移温度近傍に対してだけなく、むしろ約  $1.1T_g$  から約  $1.4T_g$  の温度域においての緩和挙動に強い影響をもたらすことを示している。

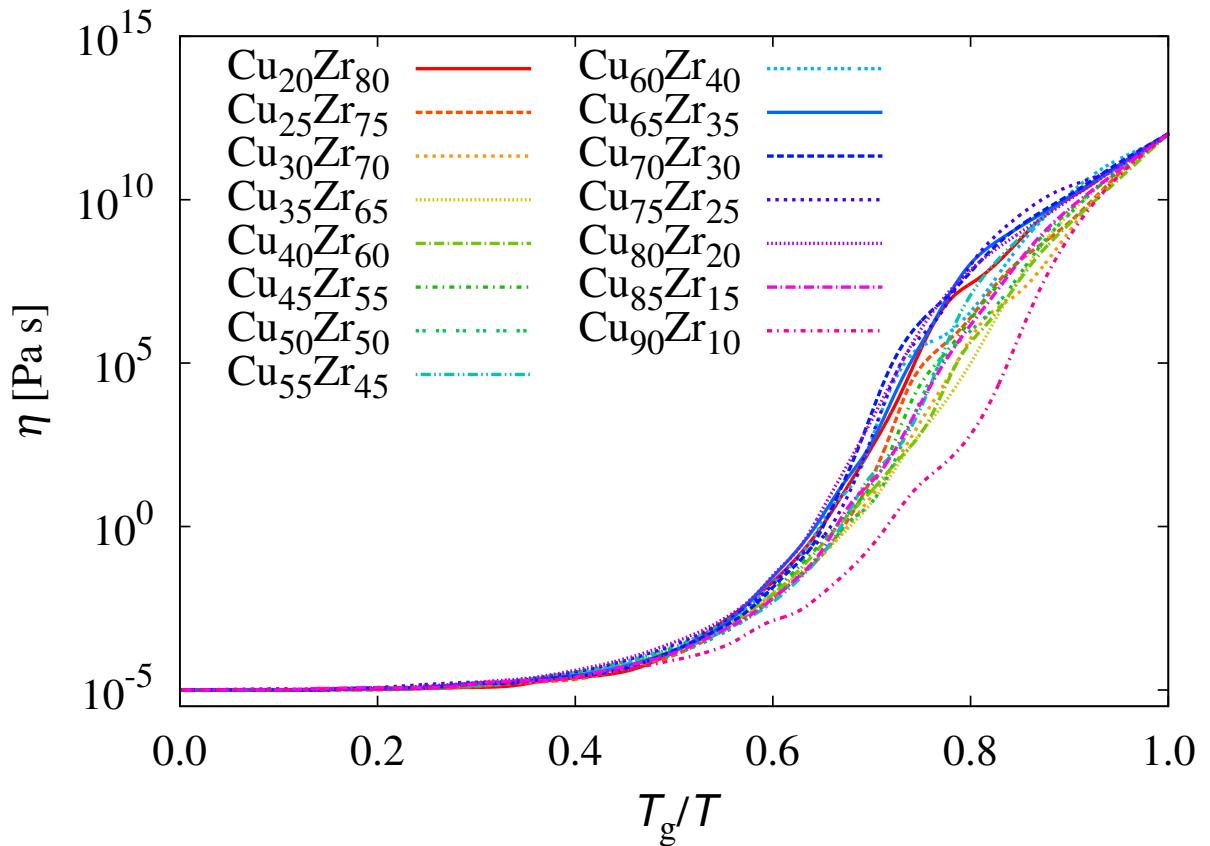


Fig. 2.10: Composition ratio dependence of Angell plots calculated from SPA .

## 2.4 結言

CuZr 金属ガラスについて，Green-Kubo の線形応答理論より過冷却液体状態での粘性係数を求めた．また inherent structure のとりうるポテンシャルエネルギーの温度依存性，および活性化工エネルギーのポテンシャルエネルギー依存性から，活性化工エネルギーの温度依存性を評価することで，過冷却液体状態における広い温度域での粘性係数の温度依存性についても検討した．さらに粘性係数の增加挙動の組成比依存性を，Green-Kubo の線形応答理論および SPA 式より解析した．以下に得られた結果を示す．

1. inherent structure のポテンシャルエネルギーの平均値は  $T/T_g$  が 3 より減少が始ま  
り， $T/T_g$  が 2 より低温になると急速に減少した．また，活性化工エネルギーは  $T/T_g$   
が 2 より低温で急速に増加した．
2. Green-Kubo の線形応答理論から粘性係数の温度依存性は，得られた高温域での振  
る舞いにおいて fragile な傾向が見られた．
3. Cu の組成比が 65 at.% において fragility が最小となり，他の組成と比較して strong  
よりの挙動を示すことを，線形応答理論および SPA 式を用いた解析により明らかに  
した．

# 第3章 圧力下熱負荷プロセスによる構造 若返り手法の開発

## 3.1 緒言

構造若返りはアニーリングやエージングなどガラスの構造安定化と逆の構造活性化現象であり，近年までポリマーや分子ガラスに対する研究が盛んに実施されてきた<sup>46)</sup>。近年では金属ガラスでも構造若返りが可能であることが示され<sup>47, 48, 49, 50, 61, 62)</sup>，ガラスの各種特性を制御するための手段として注目され始めている。アニーリングやエージングによって金属ガラスはその内部構造だけでなく，機械的特性も変化することが知られている。具体的にはアニーリングやエージングが進行した金属ガラスでは，塑性変形時に変形が局在化する傾向にあり，多くの場合せん断帯と呼ばれる局所変形が発生することが知られている<sup>63)</sup>。せん断帯が発生すると，外部負荷により与えられる仕事を多くが，せん断帯内の局所領域で熱エネルギーへと変換されるため，せん断帯内部が変形開始とともに急速に温度上昇して高温となり，せん断帯内部で金属ガラスが融解し，破壊へと至ることが知られている<sup>37)</sup>。このようにミクロには極めて流動的な変形が進行するが，マクロには脆性的な挙動を示すことから，金属ガラスは脆性的と言われる。脆性的なマクロ特性は金属ガラスを構造材料・機械材料として用いるにあたり致命的な欠陥となる。近年この脆性を改善するため，構造若返りにより高いエネルギー状態を実現することで塑性変形時により均一な変形を導くことで，外部からの仕事を材料全体で消費するようにし，脆性的な破壊挙動を防ぐ研究が行われ始めている。初期の研究では，強ひずみ加工<sup>47)</sup>やショットピーニング<sup>48)</sup>を用いた機械的構造若返り手法が提案されている。しかしこれらの機械加工を用いる手法では，材料中の構造若返りが表面付近に限定されるなど構造若返りの程度が材料中で不均一になることや，加工により大きく形状が変化するなど，実用化に向けての課題が多い。その後 Wakeda ら<sup>49, 50)</sup>によって，急冷によって作成された金属ガラスを再加熱し，ガラス転移温度以上でアニーリングした後，最初の急冷速度よりも速い冷却速度で再急冷することによる熱負荷による構造若返り手法が提案された。熱負荷による構造若返り手法では均一な構造若返りが実現し，しかもプロセス中にガラス転移温度以上のアニーリングを含むことから，その温度域で所望の形状に鋳ることができるという利点を有している。

しかしその一方で問題点もある。それは、熱的若返り手法では、初期のガラスを作成した際に用いた冷却速度よりも早い速度で冷却しなければならないことである。また、熱的に若返らせた金属ガラスでは、機械的に若返らせた金属ガラスよりも強度や剛性の低下が大きいことも分かっている。この熱的若返り手法の欠点を克服するため、本研究では熱的若返りプロセス中に圧縮静水圧を負荷した“圧力下熱負荷構造若返りプロセス”を新たに提案する<sup>64)</sup>。

### 3.2 ガラス転移温度の静水圧依存性

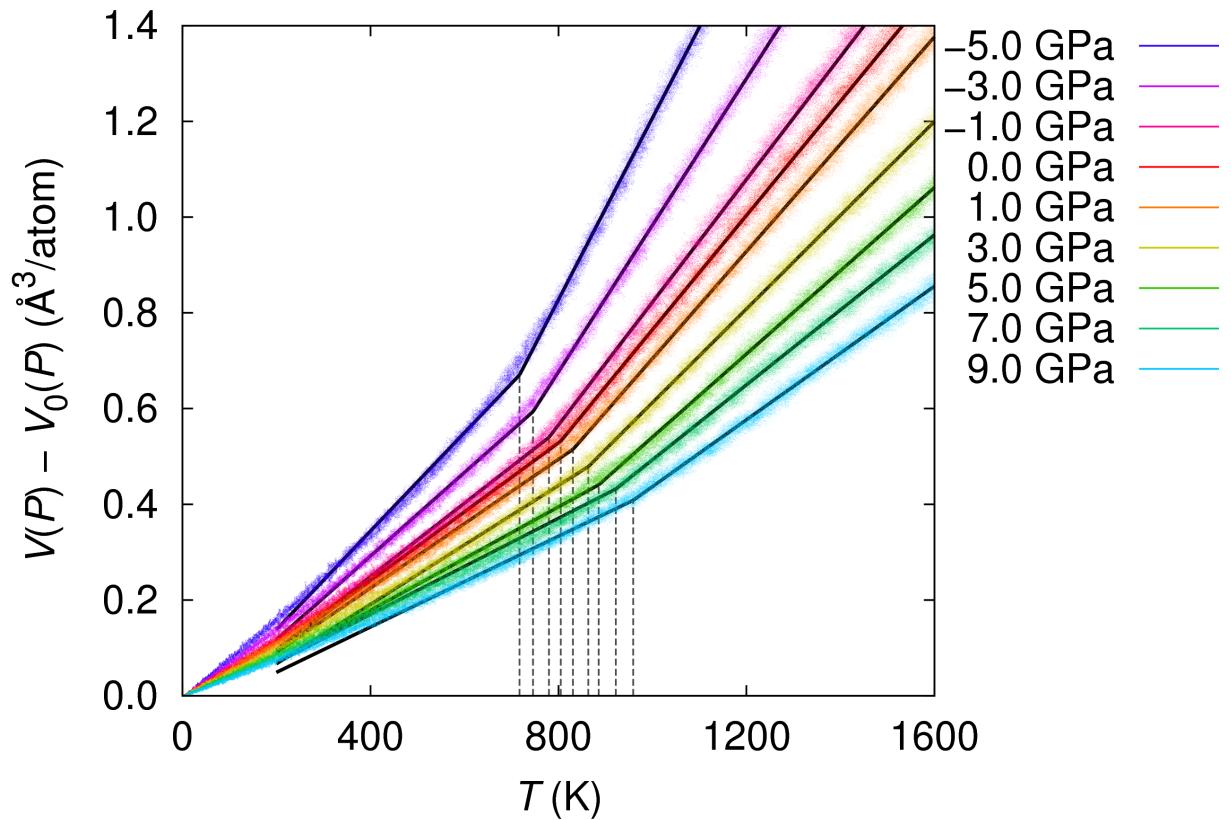


Fig. 3.1: Relationship between volume and temperature in  $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$  model of quenching processes with pressure,  $P$ .  $V(P)$  and  $V_0(P)$  are volumes at  $T = T$  and  $T = 0$ , respectively. The color lots indicate molecular dynamics (MD) volume-temperature data, while the black solid lines are fitting lines used to estimate  $T_g$ , which is determined from the crossover point between a high-temperature and a low-temperature fitting lines. The vertical dashed lines indicate the position of the crossover point (i.e., the estimated  $T_g$ ). The positive and negative pressures are compressive and tensile, respectively.

図 3.1 に示す冷却過程での温度-体積曲線より第 2.3.1 小節に説明した解析手法を用い、様々な静水圧に対して  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  金属ガラスのガラス転移温度を求める。ここで負荷静水圧  $P$  は-5.0 から 9.0 GPa とするが、引張の静水圧下における高温液体は熱力学的に不安定であるため、冷却前の平衡液体状態の初期温度は、 $P = 0.0 \sim 9.0, -1.0, -3.0, -5.0$  GPaにおいてそれぞれ 3000, 2000, 1700, 1500 K とする。この初期温度はそれぞれの負荷静水圧下におけるガラス転移温度より 2 倍から 3 倍ほど高温であり、全ての初期平衡液体状態は熱力学的に平衡な液体とみなすことができる。それぞれの負荷静水圧条件において、異なる 10 個の初期モデルを用いて急冷シミュレーションを実施し得た  $T_g$  の平均値と標準誤差を図 3.2 に示す。図 3.2において、負荷静水圧が増加するほど  $T_g$  も線形的に増加する。この静水圧の影響は実験による報告と一致する<sup>65)</sup>。

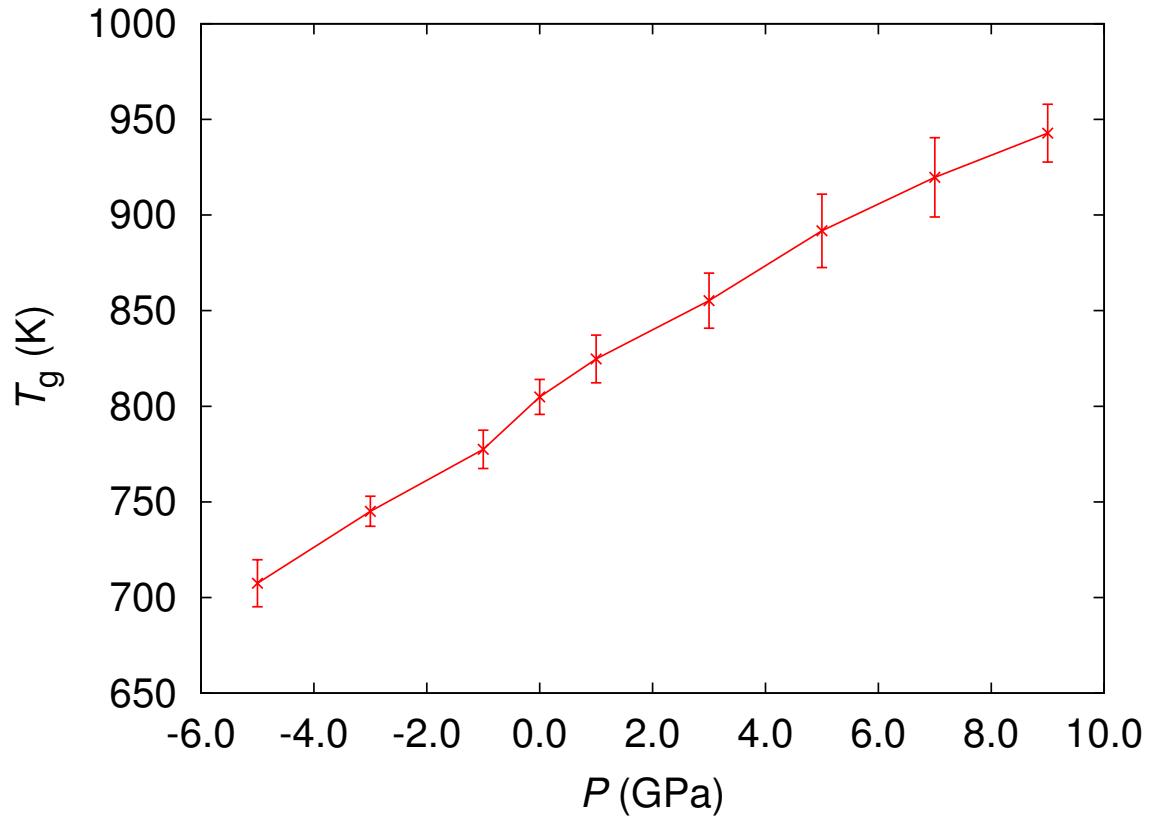


Fig. 3.2: Pressure dependence of  $T_g$  of  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  model. The error bars represent the standard error of ten different simulations.

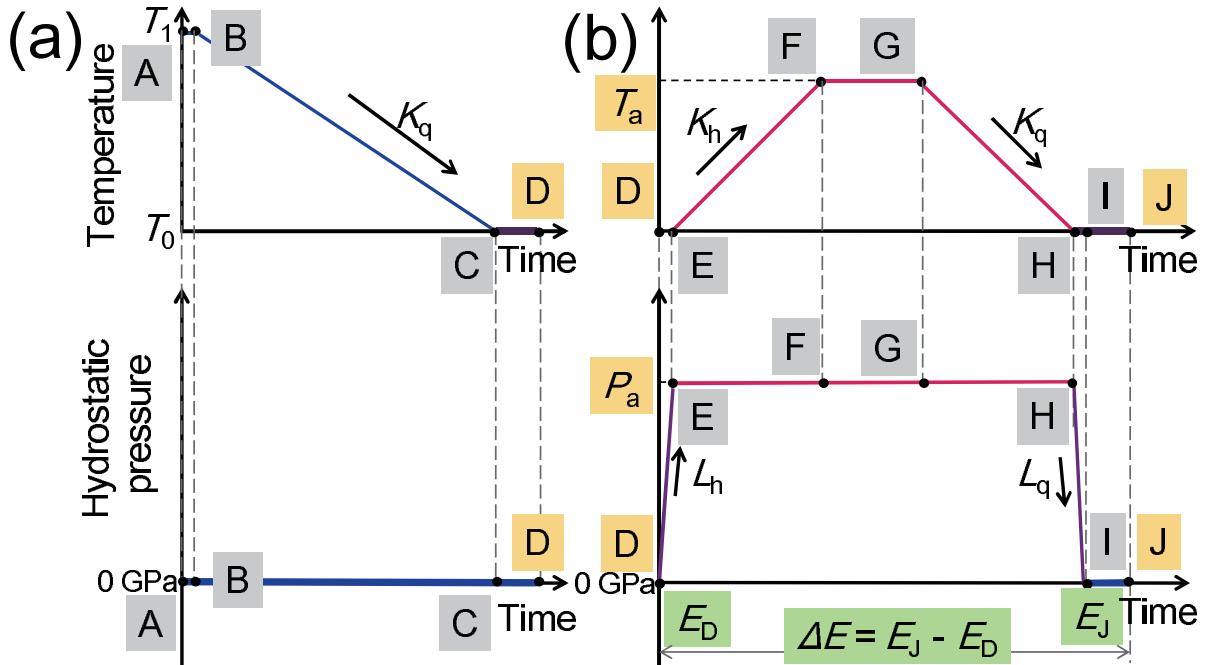


Fig. 3.3: Schematic illustration of (a) initial melt-quenching ( $A \rightarrow D$ ) and (b) subsequent thermal-pressure loading ( $D \rightarrow J$ ) processes.

### 3.3 圧力下熱負荷プロセス

図3.3に提案する圧力下熱負荷プロセスの概念図を示す。図3.3中、状態Dの高温液体状態から冷却速度 $K_q$ で作成した初期の金属ガラスを加熱し、アニーリング温度 $T_a$ まで昇温させる(状態F)。この時同時に静水圧 $P_a$ を負荷する。静水圧を保ったまま一定時間のアニーリング(状態F  $\rightarrow$  G)の後、冷却速度 $K_q$ で冷却(状態G  $\rightarrow$  I)する。その後、静水圧を取り除く(状態I  $\rightarrow$  J)。このとき、Dの状態のポテンシャルエネルギーとJの状態のポテンシャルエネルギーの差 $\Delta E$ を構造若返りの程度と定義する。なお後にも具体的に示すが、負荷静水圧は数GPaのオーダーである。これまでに提案されている熱負荷のみの構造若返りプロセスでは、上記の熱負荷を大気圧下で実施し大きな静水圧負荷は行わない。また最後の冷却過程の冷却速度は初期の金属ガラスを作成した時の冷却速度 $K_q$ よりも速い冷却速度を選択する。すなわち、本手法とは静水圧負荷を行うかどうか、初期と最後の冷却速度が同じであるかどうかが重要な相違点である。

本研究では、圧力下熱負荷プロセスによる構造若返りの実現可能性を示すために分子動力学計算を用いる。分子動力学シミュレーションにおける初期金属ガラスの作製手法に

について説明する（図3.3中，状態A→D）。まず初めに合金を等温・等圧のアンサンブルの下で温度3000 K，静水圧0.0 GPaに保持して100 ps間の計算を実施することで，液体状態で平衡化させる（A→B）。その後，冷却速度1.0 K/psで0 Kまで冷却する（B→C）。そして最急降下法を用いて，負荷静水圧を0 GPaに制御しながらポテンシャルエネルギーの最小化計算を実施し（C→D），得られたガラスモデルを初期モデル（as-quenched model）とする。

次にこの初期モデルに対して圧力下熱負荷プロセスを以下の通り施す（図3.3中，状態D→J）。

1. 温度を0 Kに保持し，目的の静水圧 $P_a$ まで負荷静水圧を上昇させる（D→E）。
2. 負荷静水圧を $P_a$ に保ったまま，温度0 Kからアニーリング温度 $T_a$ まで昇温させる（E→F）
3. 温度 $T_a$ ，負荷静水圧 $P_a$ に保ったまま，等温・等圧で1.0 ns間緩和する（F→G）
4.  $T_a$ から0 Kまで急冷し，最急降下法でポテンシャルエネルギーを最小化する（G→H）
5. 外部応力を0 GPaまで除荷する（H→I）
6. 外部静水圧を0 GPaに制御しながらポテンシャルエネルギーの最小化計算を実施し，得られたモデルを以降ではannealed modelと呼ぶ（I→J）

この圧力下熱負荷プロセス（D→J）において，昇温速度および冷却速度は1.0 K/psとし，静水圧応力の印加速度および除荷速度は0.1 GPa/psとする。以下の議論では，統計誤差を減らすために，上記のプロセスを10個の独立な金属ガラスモデルについて実施し，議論に用いる統計量はすべてこれら10個の独立なモデルに対する平均値を用いる。また，各プロットにおけるエラーバーはその標準誤差を示す。

### 3.4 構造若返りマップ

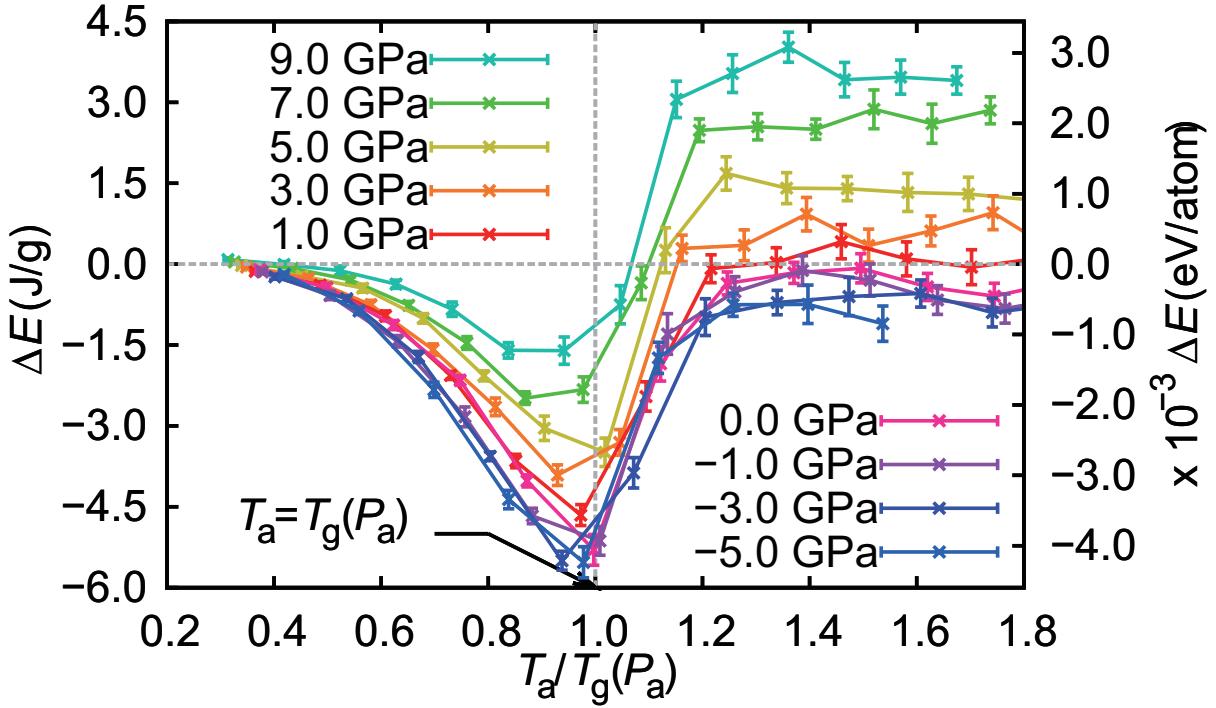


Fig. 3.4: The change in potential energy,  $\Delta E$ , of the  $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$  model induced by the thermal-pressure loading process (D→J). The error bars represent the standard error of ten different simulations. The positive and negative pressures indicate compressive and tensile pressures, respectively. The horizontal axis represents the annealing temperature, which is normalized by  $T_g(P_a)$  for each pressure condition. In general,  $T_g$  depends on the applied pressure condition<sup>65)</sup>. Therefore, we conducted melt-quenching simulations under different pressure conditions, and computed  $T_g(P_a)$  for each  $P_a$  from the kink in the quenching process volume-temperature curve

代表的な  $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$  金属ガラスを解析対象として若返りの実現条件を示す若返りマップを構築する。原子間相互作用ポテンシャルには EAM ポテンシャル<sup>66)</sup>を用い、モデルの原子数は 10,000 個とする。図 3.4 に圧力下熱負荷プロセスによるポテンシャルエネルギーの変化量  $\Delta E = E_J - E_D$ 、すなわち構造若返りの程度を示す。ここで  $E_D$ ,  $E_J$  はそれぞれ as-quenched model, annealed model のポテンシャルエネルギーを表す。 $\Delta E$  が正の値を取るとき、構造若返りが生じていることになる。

無負荷状態 ( $P_a = 0.0 \text{ GPa}$ ) では、 $\Delta E$  は純粋に熱的負荷サイクルのみによる効果を示している。図 3.4 に示すように、この条件下では、 $1.2T_g$  以下では  $\Delta E < 0$  を示し、 $1.2T_g$

以上では  $\Delta E \cong 0$  となる。 $\Delta E$  が正にならないことから、再急冷速度が初期金属ガラス作成時の冷却速度と等しい場合、無負荷状態では構造若返りが起こらないことを示している。この結果は、Wakeda らの熱負荷のみによる若返りの実現についての計算結果と一致している<sup>49)</sup>。その一方で圧縮静水圧下での熱負荷では、 $1.1-1.2T_g$  以上で若返りが生じ、反対に負の静水圧下では構造緩和すなわちエーティングが生じている。これらの事実は、少なくとも ZrCuAl 金属ガラスでは、速い冷却速度の代わりに圧縮静水圧を負荷することで、アニーリングやエーティングの進行を遅らせることを意味している。また構造若返りの程度は負荷静水圧が高くなるほど増加することも図 3.4 より理解できる。本分子動力学計算では時間スケールの制限から実験に比べて極めて高い冷却速度を選択しており、一般的に実験で用いられる冷却速度  $1.0^{-3}$  K/s 付近での実現可能性について危惧されるが、近年の Wakeda ら<sup>49)</sup>の熱的構造若返り研究における分子動力学計算と実験との比較検討によって、構造若返りの程度を決定するのは冷却速度の絶対値ではなく、あくまで初期ガラス作製時の冷却速度と再急冷時の冷却速度の比であることが明らかになっており、本研究でもその仮定が有効であると考える。

さらにここで、モデルサイズが十分であることを確認するために、約 10 倍の体積を有する原子数 100,000 個のモデルに対しても同様の計算を実施し、以上の原子数 10,000 個のモデルを用いて得られた結果と比較した。その結果を図 3.5 に示す。原子数 100,000 個のモデルに対して、アニーリング温度  $T_a = 300, 600, 900, 1200, 1500$  K、負荷応力  $P_a = 0.0, 5.0$  GPa とし、10,000 原子モデルと比較した結果、同じ条件では両モデルでの結果はほぼ一致した。すなわち原子数 10,000 個のモデルは、本現象を解析するに十分なモデルサイズであると言える。

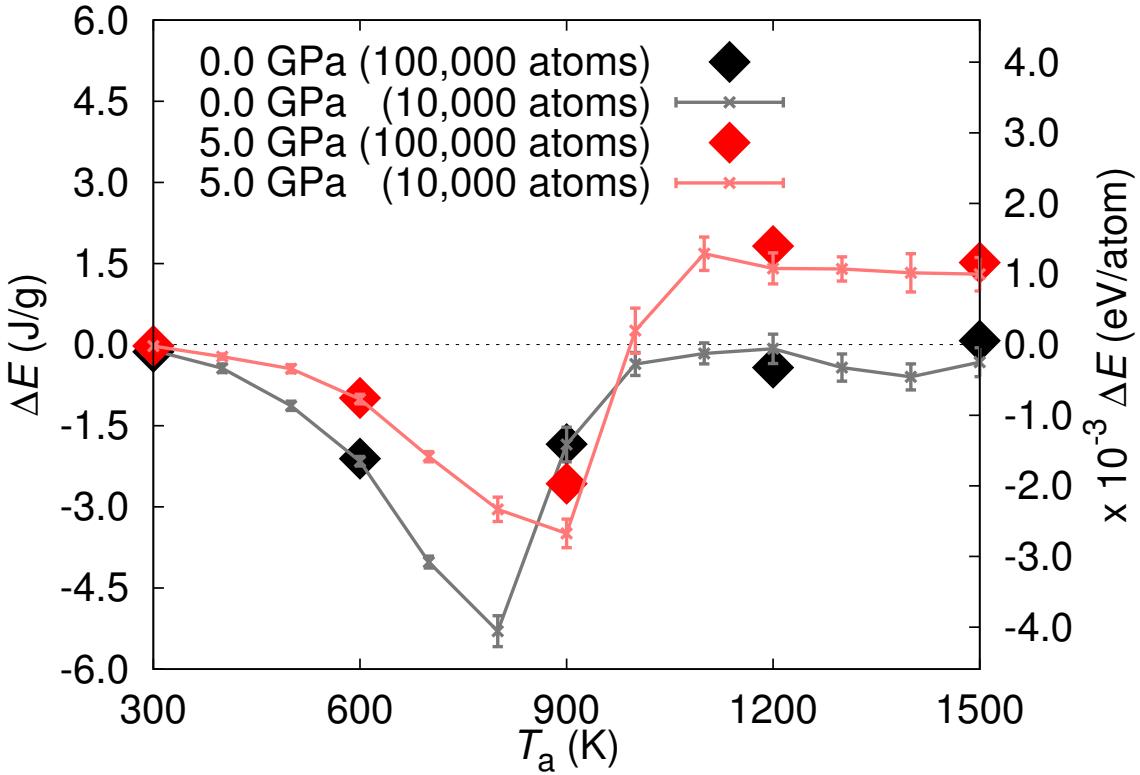


Fig. 3.5: Change in potential energy,  $\Delta E$ , of small (10,000-atom) and large (100,000-atom) models induced by the thermal-pressure loading process (D→J of Fig. 3.3) both with ( $P_a = 5.0$  GPa) and without ( $P_a = 0.0$  GPa) external pressure. The  $\Delta E$  values of the small model (10,000 atoms) are same with the data of Fig. 3.4. The small model data are averaged over ten simulations, while the large model data are obtained from one calculation for each thermal-pressure loading condition, because of the large computational cost.

### 3.5 構造若返りの程度の合金組成依存性

次に, 壓力下熱負荷プロセスの原子間相互作用および組成依存性を検討するために, 壓力下熱負荷プロセスを Lennard-Johnes ポテンシャルを原子間相互作用とする CuZr 金属ガラスモデルに適用する. その結果得られた, 構造若返りの程度を図 3.6 に示す. CuZr (LJ)において, 負荷静水圧  $P_a = 0$  または  $P_a < 0$  で, アニーリング温度  $T_a > 1.2T_g$  としたときでも  $\Delta E$  がほぼゼロであり, 若返りは起きない. また, その負荷静水圧依存性もほとんどない.  $P_a > 0$ ,  $T_a > 1.2T_g$  からの再急冷後の  $\Delta E$  においては構造若返りではなくむしろ構造緩和が促進されることを示しており,  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  (EAM) と逆の傾向を示し

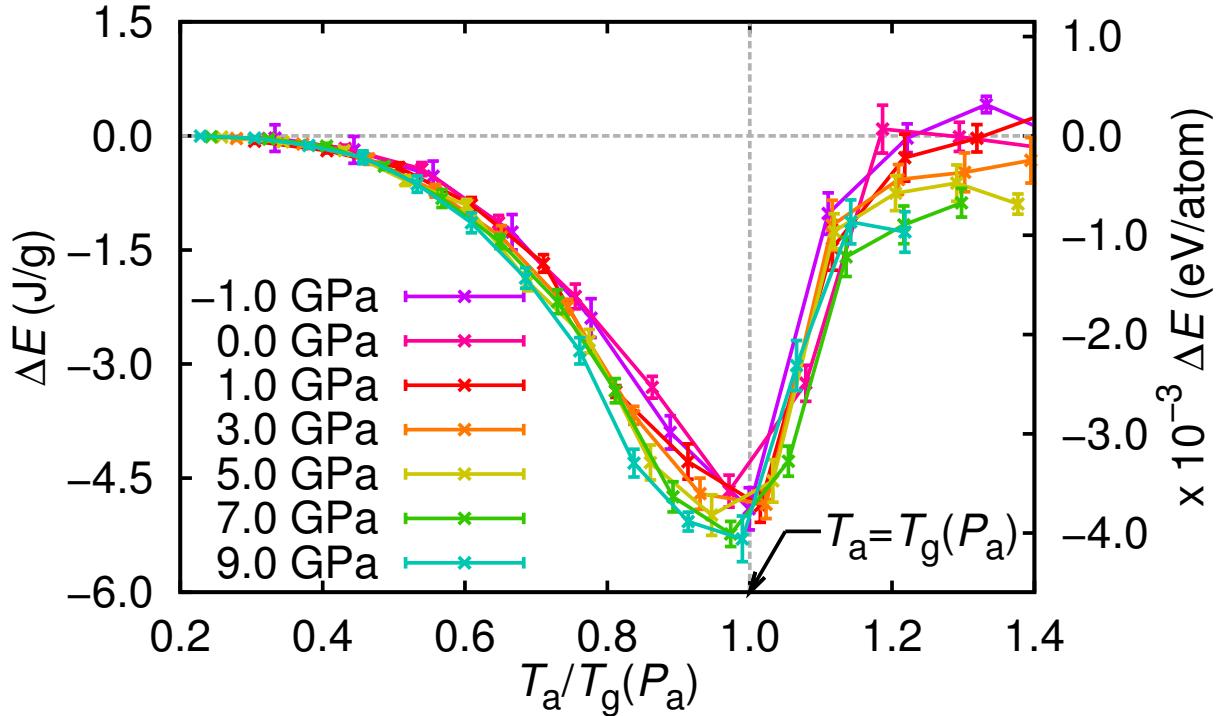


Fig. 3.6: Change in potential energy,  $\Delta E$ , induced by thermal-pressure loading process (D $\rightarrow$ J of Fig. 3.3) in Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> (LJ) model. The horizontal axis represents the annealing temperature,  $T_a$ , normalized by the glass transition temperature estimated for each pressure condition,  $T_g(P_a)$ . The positive and negative pressures are compressive and tensile, respectively.

ている。これは圧縮静水圧が冷却過程において Zr<sub>50</sub>Cu<sub>40</sub>Al<sub>10</sub> の場合と逆の効果をもたらしており、構造若返りや構造緩和の負荷静水圧依存性が強い組成依存性を有していることを示唆している。そのメカニズムに対する具体的な検討は後に行う。

圧力下熱負荷プロセスによる若返りの組成依存性を更に検討するため、既に検討した Zr<sub>50</sub>Cu<sub>40</sub>Al<sub>10</sub> (EAM) と Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> (LJ) を含む合計 9 つの異なる組成に対して圧力下熱負荷プロセスを実施する。具体的に用いる金属ガラス組成と原子間相互作用は、Zr<sub>50</sub>Cu<sub>40</sub>Ag<sub>10</sub> (EAM<sup>67)</sup>)、Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> (FS<sup>68)</sup>)、Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> (LJ<sup>51)</sup>)、Al<sub>90</sub>La<sub>10</sub> (EAM<sup>69)</sup>)、Ni<sub>80</sub>P<sub>20</sub> (EAM<sup>70)</sup>)、Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> (EAM<sup>71)</sup>)、Zr<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub> (EAM<sup>72)</sup>)、Al<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> (FS<sup>66)</sup>) である。圧縮応力は  $P_a = 5.0$  GPa、アニーリング温度は  $T_a = 1.3T_g$  とする。これは Zr<sub>50</sub>Cu<sub>40</sub>Ag<sub>10</sub> (EAM) 金属ガラスで十分な構造若返りを実現した条件である。それぞれの金属ガラスモデルにおける構造若返りの程度を図 3.7 に示す。Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> (LJ)、Zr<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub>、Al<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> を除く組成において、圧力下熱負荷プロセスにより若返りが実現されているが、Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> (LJ)、Zr<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub> およ

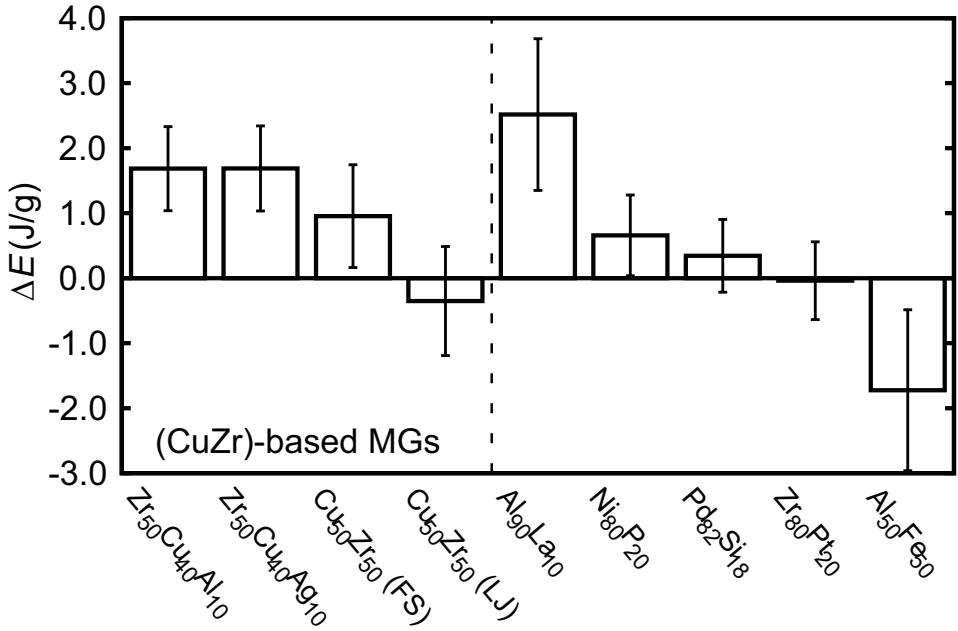


Fig. 3.7: The change in potential energy,  $\Delta E$ , of  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ ,  $Zr_{50}Cu_{40}Ag_{10}$ ,  $Cu_{50}Zr_{50}$  (FS),  $Cu_{50}Zr_{50}$  (LJ),  $Al_{90}La_{10}$ ,  $Ni_{80}P_{20}$ ,  $Pd_{82}Si_{18}$ ,  $Zr_{80}Pt_{20}$ , and  $Al_{50}Fe_{50}$ . For each alloy system, we conducted ten independent simulations with different initial atomic configurations and velocities. The averaged  $\Delta E$  values over ten simulations with standard error bars are shown. Similar to Fig. 3.4, detailed analyses of effect of annealing temperature and pressure were conducted for  $Cu_{50}Zr_{50}$  (LJ) model.

び  $Al_{50}Fe_{50}$  ではむしろアニーリング（エージング）が促進されている。これは、再急冷プロセスにおける構造緩和の支配メカニズムである原子拡散に圧縮応力依存性があり、それが組成によって大きく異なることに起因している。また、このような圧縮の静水圧負荷状態での拡散の組成依存性は、実験でも報告されている。具体的には、Zr 基金属ガラスでは引張りの静水圧下で構造緩和が促進するが<sup>73)</sup>、一方で La 基金属ガラスでは遅延する<sup>74, 75, 76)</sup>ことが報告されている。

### 3.6 構造若返りの程度の負荷静水圧依存性と合金組成依存性についての考察

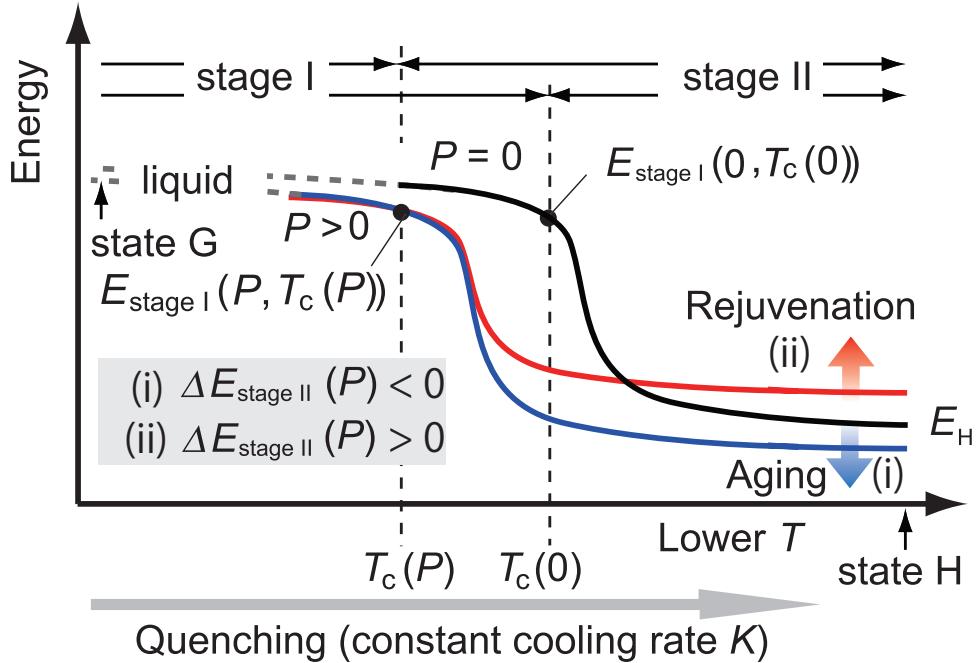


Fig. 3.8: Schematic of inherent structure energy change during quenching process with (blue and red curves) and without (black curve) compressive pressure. The temperature decreases from left to right on the horizontal axis. The blue and red curves correspond to the aging process referred to as case (i) and the rejuvenation process referred to as case (ii) in the main text, respectively.

前節に示した興味深い構造若返りや構造緩和に対する負荷静水圧依存性を理解するために、急冷プロセス（図 3.3 中  $G \rightarrow H$ ）における構造緩和の負荷静水圧依存性を解析する。緩和における圧縮応力の影響の金属ガラス組成依存性を検討するために、急冷過程における inherent structure energy を評価する。冷却速度  $K$  とする急冷過程における inherent structure energy の変化の概念図を図 3.8 に示す。inherent structure energy とは無応力状態でのポテンシャルエネルギー極小構造であり、金属ガラスの本質的なポテンシャルエネルギー曲面を議論するために良く用いられている概念である。具体的には以下の解析手順により得ることができる。まず、inherent structure energy を評価したいある瞬間の原子構造を取り出し、その構造について再急降下法により温度を 0 K に保持したままポテンシャルエネルギーを最小化する。その後、モデルの全応力成分がゼロとなるようにモデルの形状を最急降下法により緩和し、再度モデルの応力成分をゼロとしたままポテンシャルエネルギーを最小化する。これを繰り返し、ポテンシャルエネルギーの変化量が  $10^{-8}$

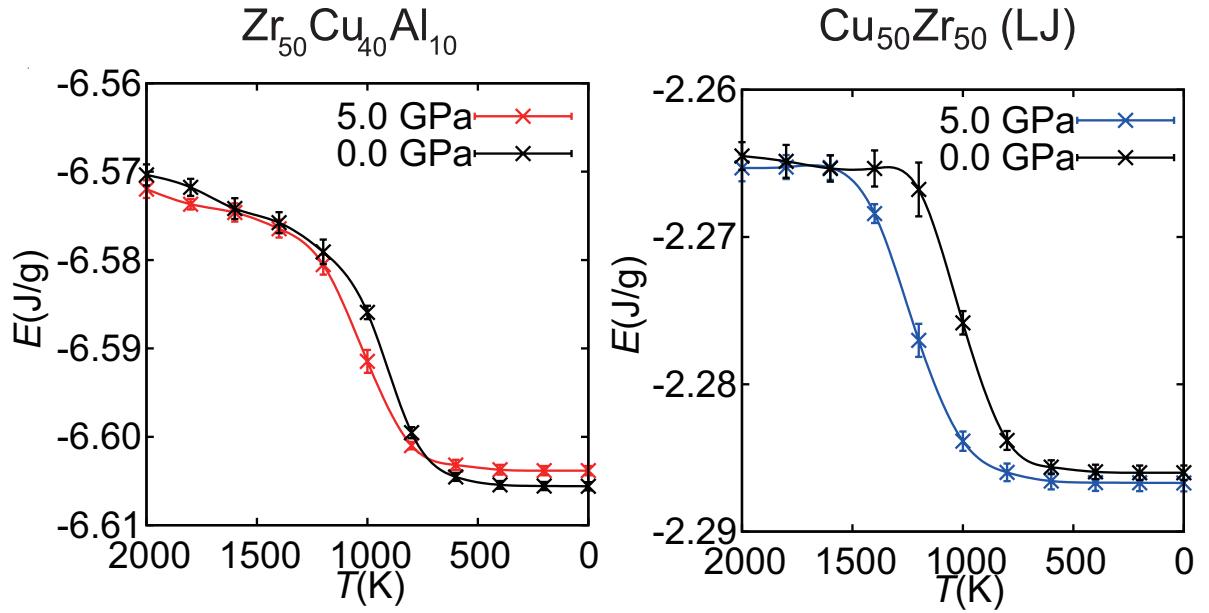


Fig. 3.9: The left figure shows the crossover between the inherent structure energy–temperature curves both with and without pressure in the  $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$  alloy, whereas the right figure shows no crossover in the  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  (LJ) alloy.

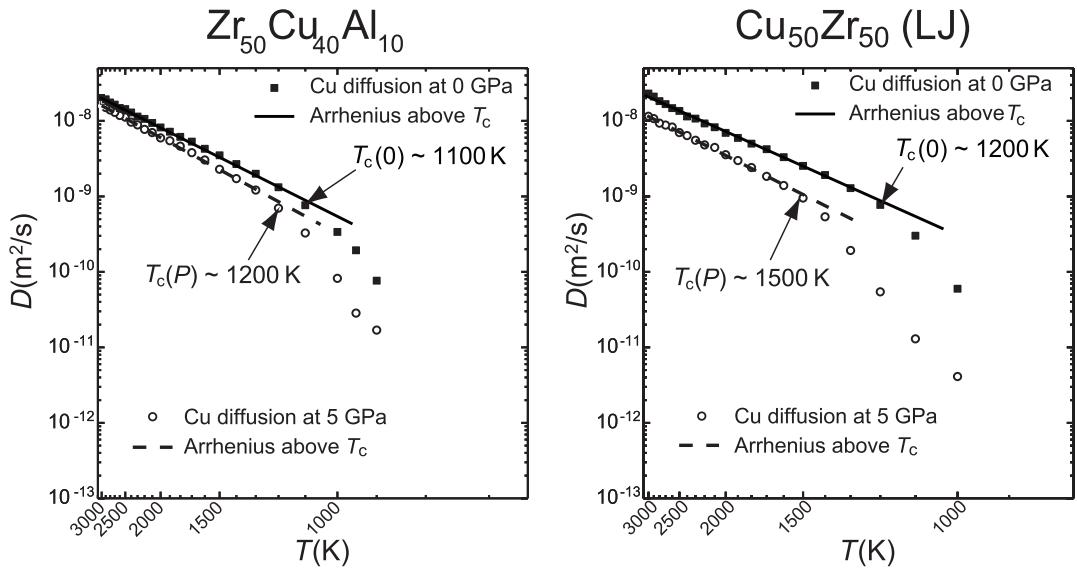


Fig. 3.10: The left and right figures show the pressure effect on the temperature-dependent diffusivity of  $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$  and  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  (LJ), respectively. Here, we take Cu atoms as an example. The diffusion kinetics could be divided by a critical temperature  $T_c$ , above which the diffusivity of the liquid shows Arrhenius-type behavior.

eV/atom 以下となるまで最小化計算を行う。図 3.9 に  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ ,  $Cu_{50}Zr_{50}$  (LJ) の金属ガラスモデルに対する、静水圧負荷状態 ( $P = 5.0$  GPa) および無負荷状態 ( $P = 0.0$  GPa) における、冷却過程 ( $K = 1.0$  K/ps) での inherent structure energy を示す。

図 3.9において、急冷過程における inherent structure energy の曲線の降下が始まる温度を転移温度  $T_c$  と定義する。 $T_c$  以上の温度では高温液体となり緩和時間は極めて短いため、系は常に平衡液体状態である。よって、この温度域における inherent structure energy の温度依存性は小さい。一方で  $T_c$  以下の温度域 (ステージⅡ) においては、これまでより小さな構造自由体積を持つ構造ために原子構造緩和に対して有限の活性化自由エネルギーが出現し緩和時間が有限となるとともにガラス構造に向けた構造緩和が始まる。このため、inherent structure energy は急激に低下する。第 2 章でも述べたが、この温度域での粘性に強い温度依存性があることからも理解できるように、この温度域での活性化自由エネルギーは強い温度依存性を示す。温度低下とともに活性化自由エネルギーが大きくなり、緩和時間が急激に長くなる。このため、 $T_g$  付近では緩和が極めて遅くなり、inherent structure energy の時間変化はほとんどなくなる。ここで、 $T_c$  の物理的意味を検討するため、 $ZrCuAl$ ,  $CuZr$  (LJ) における拡散係数  $D$  の温度依存性をそれぞれ解析した結果を図 3.10 に示す。 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  金属ガラスでは、静水圧負荷状態 ( $P_a = 5.0$  GPa) では 1200 K 以上、無負荷状態 ( $P_a = 0.0$  GPa) では 1100 K 以上で拡散係数の温度依存性はアレニウス則に従い、また  $Cu_{50}Zr_{50}$  (LJ) においての静水圧負荷状態 ( $P_a = 5.0$  GPa) で 1500 K 以上、無負荷状態 ( $P_a = 0.0$  GPa) で 1200 K のそれぞれの温度において拡散係数の温度依存性はアレニウス則に従う。一方で、これらの温度以下では拡散挙動はアレニウス則より外れる。これらの温度は inherent structure energy における遷移温度  $T_c$  とよく一致していることから、 $T_c$  の物理的意味として、拡散におけるアレニウス-非アレニウス挙動の遷移温度と理解ができる。高い圧縮静水圧は力学的に構造自由体積を減少させるため、図 3.10 に示すように圧縮静水圧が負荷された場合、全温度域において拡散速度が遅くなる (図 3.10)。また同図において、 $T_c(P) > T_c(0)$  となっており、 $T_c$  は上昇する傾向を示すことが分かる。なお、図 3.1, 図 3.2 に示したように、ガラス転移温度  $T_g$  に対する圧縮静水圧の影響も同様、圧縮静水圧の増加に対して  $T_g$  は増加する傾向となる<sup>65)</sup>。またステージⅠにおける圧力の影響はわずかであるため、圧力下熱負荷プロセスにおいてステージⅡ ( $T_c$  より低温の温度領域) での緩和が最終的に製成される金属ガラスの緩和状態を決定している。以下、この点について具体的に議論する。

任意の圧縮静水圧  $P$  の下で急冷した後 (図 3.3 中, H 点) の原子あたりの inherent struc-

ture energy は次式で表される .

$$E_H(P) = E_{\text{stage I}}(P, T_c(P)) + K^{-1} \int_{T_c(P)}^0 \dot{E}(P, T) dT \quad (3.1)$$

ここで  $K$  は冷却速度 ( $dT/dt$ ) である . また  $\dot{E}$  は inherent energy の時間変化率で ,  $E_{\text{stage I}}(P, T_c(P))$  はステージ II の初期状態における inherent structure energy である . 以降 , 本章では inherent structure energy を単にエネルギーと呼ぶ .

若返りの程度  $\Delta E_H(P) = E_H(P) - E_H(0)$  は , ステージ II における応力負荷状態と無応力状態のエネルギー差  $\Delta E_{\text{stage I}}(P)$  と , ステージ II におけるエネルギー差  $\Delta E_{\text{stage II}}(P)$  の和で , 以下のように表される .

$$\Delta E_H(P) = \Delta E_{\text{stage I}}(P) + \Delta E_{\text{stage II}}(P) \quad (3.2)$$

ここで ,

$$\Delta E_{\text{stage I}}(P) = E_{\text{stage I}}(P, T_c(P)) - E_{\text{stage I}}(0, T_c(0)) \quad (3.3)$$

$$\Delta E_{\text{stage II}}(P) = K^{-1} \int_{T_c(P)}^0 \dot{E}(P) dT - K^{-1} \int_{T_c(0)}^0 \dot{E}(0) dT. \quad (3.4)$$

である . ここで先に述べたように , 図 3.9 より , 高温でのエネルギー差  $\Delta E_{\text{stage I}}(P)$  はほぼゼロである . すなわち , エネルギーは  $T_c$  以上での応力履歴に依存しないと言える .

したがって , 構造若返りが起きるのか , 逆にエージングが生じるのかは以下の通り ,  $\Delta E_{\text{stage II}}(P)$  の正負によって決定されている . 図 3.8 にそれぞれの場合のエネルギー変化の模式図を示している .

- (i)  $\Delta E_{\text{stage II}}(P) < 0$  のとき  $\Delta E_H(P) < 0$  ( エージング )
- (ii)  $\Delta E_{\text{stage II}}(P) > 0$  のとき  $\Delta E_H(P) > 0$  ( 応力誘起構造若返り )

場合 (ii) では , 静水圧負荷状態と無負荷状態のエネルギー曲線がクロスオーバーすることで構造若返りが生じている . その一方で場合 (i) でクロスオーバーは起こらず , エージングが進行することになる . つまり静水圧負荷によって構造若返りが生じる金属ガラスの組成の急冷過程は場合 (ii) にあたり ,  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  ( LJ ) および  $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$  の急冷過程は場合 (i) に相当する . 実際図 3.10 のように ,  $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$  モデルでのエネルギー曲線においてはクロスオーバーが生じ ,  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  ( LJ ) ではクロスオーバーは生じていない . このクロスオーバーが生じるかどうかは圧縮の静水圧によってもたらされる 2 つの効果の大小によって決定されている . 一つは拡散の抑制による緩和の遅延 , もう一つは  $T_c$  の上昇である . これらは構造若返りもしくはエージングに対してそれぞれ逆の影響を与える . 前者はエージングを遅延することで構造若返りを促進する効果がある . 一方で後者は ,  $T_c$  の上

昇に伴う冷却プロセスの長時間化によってエーディングを促進し、結果構造若返りの程度が減少する。 $Cu_{50}Zr_{50}$  ( LJ ) では、後者の効果が前者を上回り、結果としてエーディングを呈する。一方で  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  では、前者の効果が後者を上回り、構造若返りを呈する。

なお、緩和を遅延することは一般的に金属ガラスを創製する際の急冷過程における結晶化を防ぐ役割も担うことができる。このため、静水圧の負荷によって緩和が抑制される合金系では、静水圧負荷による実施的なガラス形成能向上が期待でき、より大きなサイズのバルク金属ガラス生成を可能とすると考える。

### 3.7 構造若返りによりもたらされる局所幾何学的秩序性の変化

圧縮静水圧により生成された金属ガラスの内部構造を明らかにするため、正二十面体クラスターにおける短距離秩序性 ( Short Range Order, SRO ) および中距離秩序性 ( Medium Range Order, MRO ) の解析を実施する。解析は構造若返りが生じた  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  金属ガラスについて実施する。その結果を図 3.11 に示す。先に示したように、静水圧の負荷によりエネルギーが高く不安定なガラス状態が実現されているにも関わらず、SRO および MRO はともに増加している。従来のガラス構造とエネルギーの関係の理解は、よりエネルギー的に安定なガラスほど SRO や MRO が増加するというものである。本構造解析結果はそれと全く逆の結果となっており、従来の常識を覆すものである。構造解析については第 4 章でさらに詳しく検討する。なお、 $Cu_{50}Zr_{50}$  ( LJ ) では、エネルギー的に安定なエーディングが進んだガラス状態であるにも関わらず、SRO, MRO に変化が見られない。これも従来の考え方では理解できない。

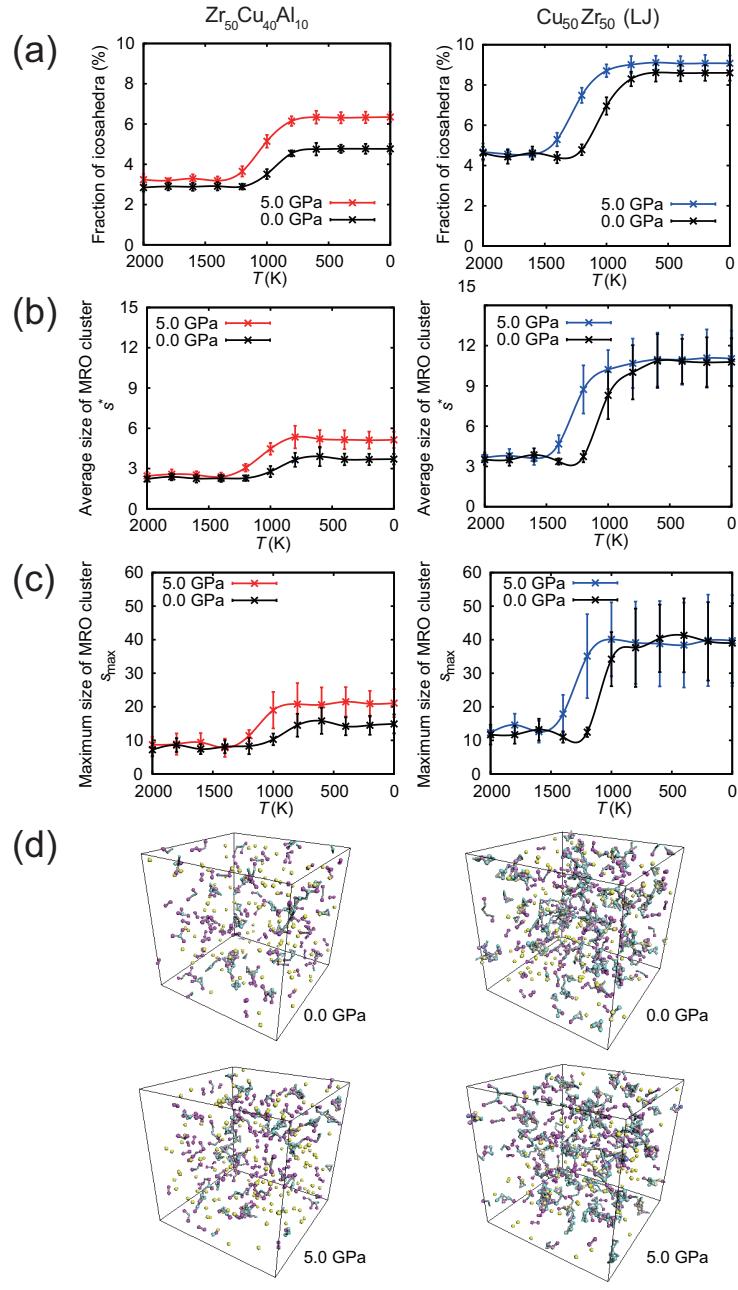


Fig. 3.11: (a) Icosahedral SRO<sup>77)</sup> and (b), (c) MRO<sup>45, 49)</sup> exist in the inherent structure of the quenching process. The left figure shows the  $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$  alloy results, whereas the right one shows the  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  (LJ) alloy result. Figure 3.11(a) shows a fraction of icosahedral SRO, and figures 3.11(b) and 3.11(c) show the average and maximum size of the MRO cluster<sup>45, 49)</sup> composed of interpenetrating,  $s^*$ ,  $s_{\max}$ , respectively. (d) Spatial distribution of icosahedral SRO and MRO<sup>45)</sup> in the 0 K inherent structure of the  $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$  (left) and  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  (LJ) (right) models constructed via quenching process with ( $P = 5.0$  GPa) and without pressure ( $P = 0.0$  GPa).

### 3.8 構造若返り手法の違いによる変形様態の違い

本節では単軸引張解析およびナノインデンテーション解析を行い, 熱負荷のみにより作成した構造若返り金属ガラス(高圧冷却ガラス: Pressure promoted thermal rejuvenation glass)と, 静水圧を負荷して作成した構造若返り金属ガラス(急冷ガラス: Pure thermal rejuvenation glass), さらには構造若返りプロセスを施す前の初期ガラス(基準ガラス: As-quenched glass)について変形応答の比較を行い, 塑性変形特性に与える静水圧負荷の影響を明らかにする.

#### 3.8.1 単軸引張解析

$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  の急冷ガラス, 高圧冷却ガラス, 基準ガラスについて分子動力学法を用いてまず単軸引張り解析を行う. 変形解析では, 変形時の現象の特徴サイズを通じてモデルサイズの影響がガラスの創製解析よりも顕著に表れるため, 十分な大きさのモデルを作製することが不可欠である. 大きなモデルでの熱負荷プロセスの解析には非常に長時間の解析時間をするため, ここでは 10,000 原子を含む単位モデルをそれぞれ作製し, それを配列することにより大きなモデルを作製することで, 十分なモデルサイズを確保する. 基準モデルの単位モデルは, 無応力状態( $P_a = 0.0$  GPa)で 3,000 K の液体合金を 0.01 K/ps という比較的遅い冷却速度で 0 K まで冷却することで作製する. 高圧冷却モデルの単位モデルは, 圧縮静水圧下  $P_a = 25.0$  GPa, アニーリング温度  $T_a = 1.3T_g(P_a)$ , および冷却速度を 0.01 K/ps の条件とする静水圧下熱負荷プロセスにより作製する. 急冷モデルの単位モデルは, 無応力状態( $P_a = 0.0$  GPa), アニーリング温度  $T_a = 1.3T_g(P_a)$ , および冷却速度を 0.20 K/ps の条件とする速い冷却速度を用いた熱負荷プロセスにより作製する. これらの単位モデルを,  $x$  方向に 16 個,  $y$  方向に 1 個,  $z$  方向に 8 個並べることで 1,280,000 原子を含む変形解析モデルをそれぞれ作製する. 変形解析モデル中の単位モデル間に存在する構造不整合を緩和するために, 変形解析モデルをまず 0 K から 300 K まで昇温し, その後 300 K で 100 ps 緩和する. このモデルに対して  $y$ ,  $z$  方向のみに周期境界条件を適用し,  $z$  方向を自由境界として再度 300 K で 100 ps 緩和した後,  $x$  方向に一定のひずみ速度  $\dot{\varepsilon} = 10^8$  1/s で単軸引張解析を行う.

図 3.12 に単軸引張変形時の局所 Mises ひずみ<sup>78)</sup>の分布を示す. 基準モデルにおいて, 明らかな変形の局所化が見られる一方で, 他の若返りモデルにおいては均一な変形がもたらされている. すなわち, 従来の熱負荷のみのプロセス同様圧力下熱負荷プロセスにおいても, より均一な変形が実現可能であることを示している. 図 3.13 に, それぞれのモデルの単軸引張変形における  $x$  方向に対する公称応力-公称ひずみ曲線を示す. 最大応力と弾

性剛性について、高圧冷却モデルは急冷モデルより高い値を示す。流動応力については、高圧冷却モデルが最も高い値を示す。すなわち圧力下熱負荷プロセスは従来より提案されている熱負荷のみのプロセスと比較して、塑性変形能を失うことなく高い強度や剛性を実現可能であり、従来の構造若返り手法の欠点であった、剛性や強度の低下を改善し、しかも高い塑性変形能という利点を維持できることが分かった。

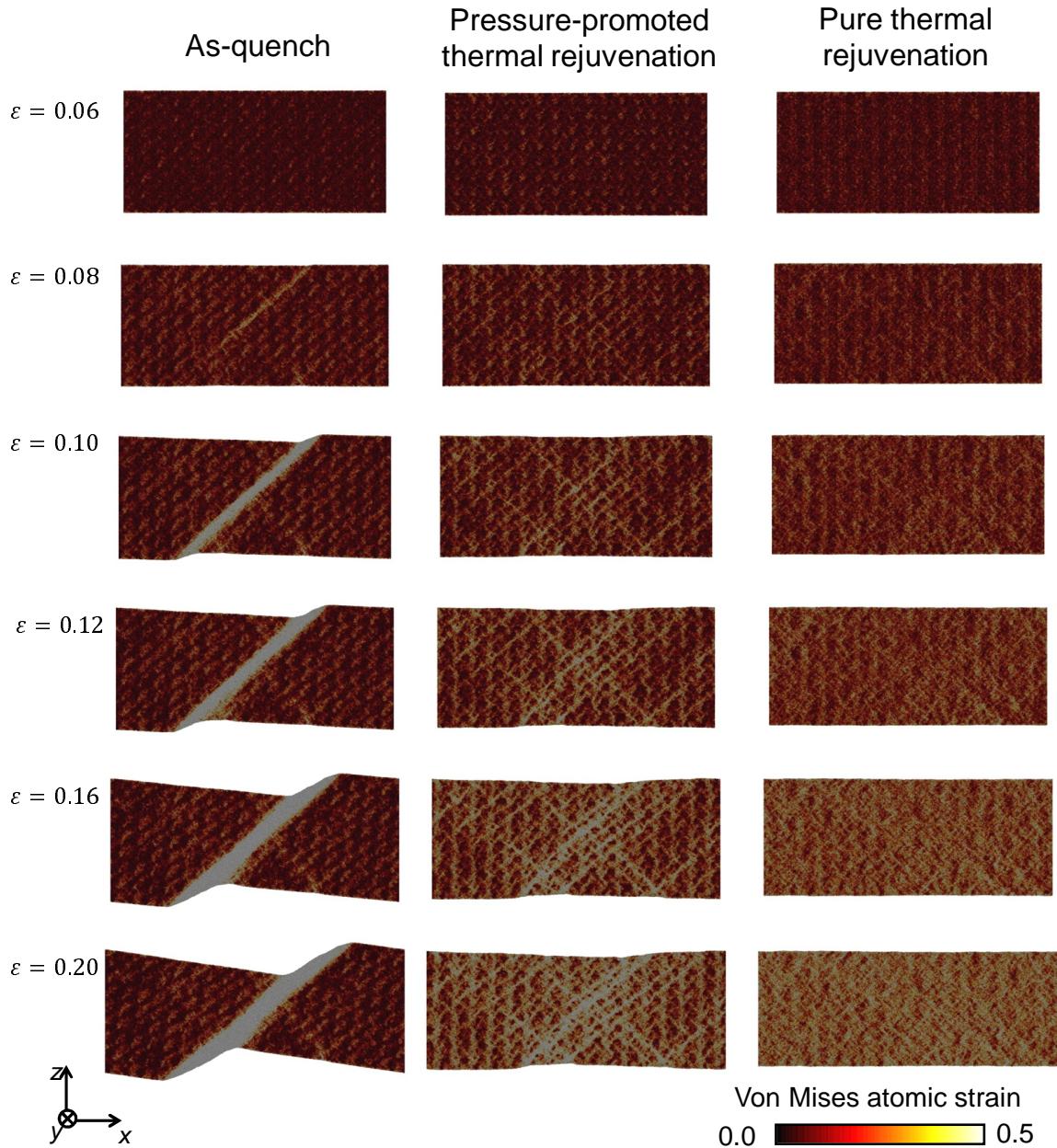


Fig. 3.12: Von Mises atomic strain<sup>78)</sup> distributions in the uniaxial tensile tests at various nominal strains for the as-quenched model (left), the pressure-promoted thermal rejuvenation model (center), and the pure thermal rejuvenation model (right).

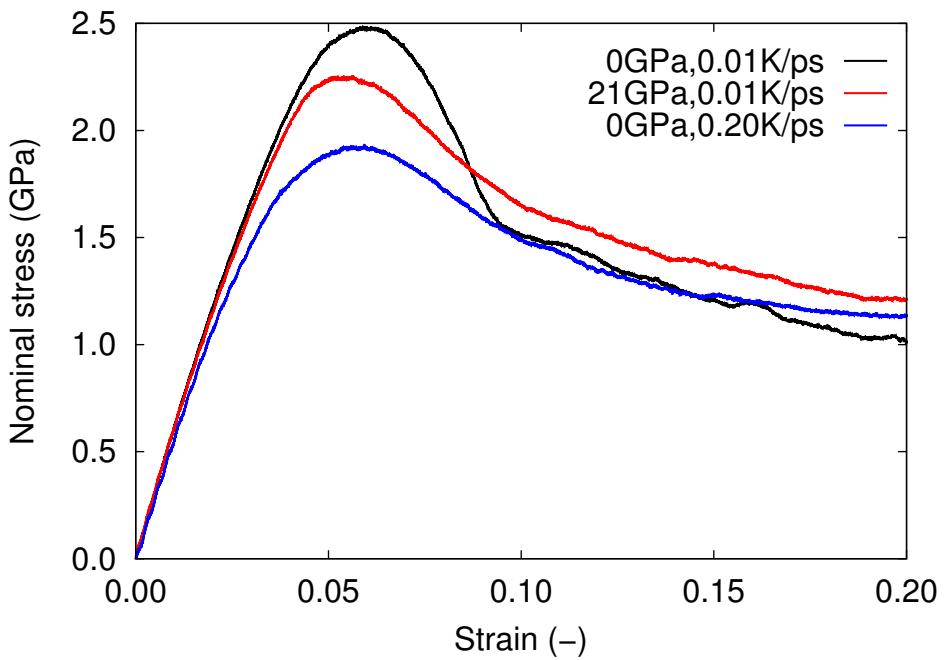


Fig. 3.13: Nominal stress-strain relations along the loading direction ( $x$  direction) during uniaxial loading tests. Black, red, and blue curves represent the nominal stress–nominal strain relation of the as-quenched model, the pressure-promoted thermal rejuvenation model, and the pure thermal rejuvenation model, respectively.

### 3.8.2 ナノインデンテーション解析

次にこれらのモデルに対してナノインデンテーション解析を行う。続いて  $x$ ,  $y$  方向のみに周期境界条件を適用し,  $z$  方向を自由境界とした条件で再度 300 K において 100 ps 緩和したモデルに対して, ナノインデンテーション解析を行う。押し込む圧子の形状として  $y$  方向を高さとする円柱形状とし, この半径  $R = 40$  nm 以内において, 圧子と原子との間に斥力  $F = -\frac{d}{dr} \left[ -\frac{k}{3} (r - R)^3 \right]$  が働くものとする。ここで  $r$  は圧子の中心 O (図 3.14) と原子との間の距離,  $k$  は斥力のパラメータで本研究では  $10.0 \text{ eV}/\text{\AA}^3$  とする。また圧子の押し込み速度は  $10 \text{ m/s}$  とする。解析時,  $z$  軸方向に対して, 底から  $0.65 \text{ nm}$  に位置する原子群の原子座標を拘束する。

図 3.15 にナノインデンテーション解析時の金属ガラスモデルにおける局所 Mises ひずみを示す。どちらのモデルにおいてもせん断帯の発生が見られるものの, 圧力下熱負荷プロセスにより若返りがもたらされた金属ガラスモデルにおいて, より均一的な変形がもたらされていることが分かる。

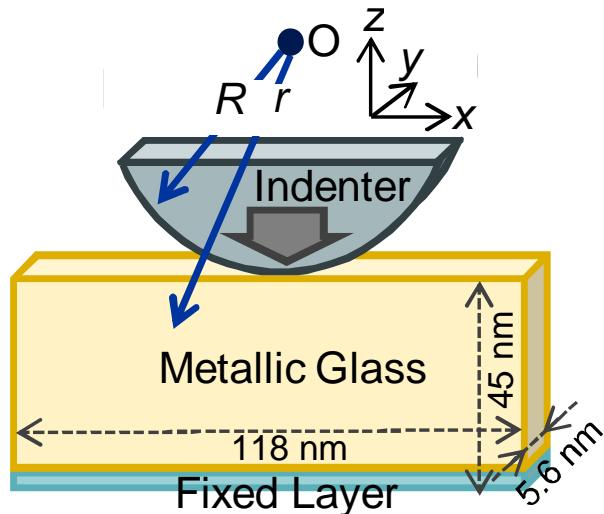


Fig. 3.14: Nanoindentation MD simulation settings.

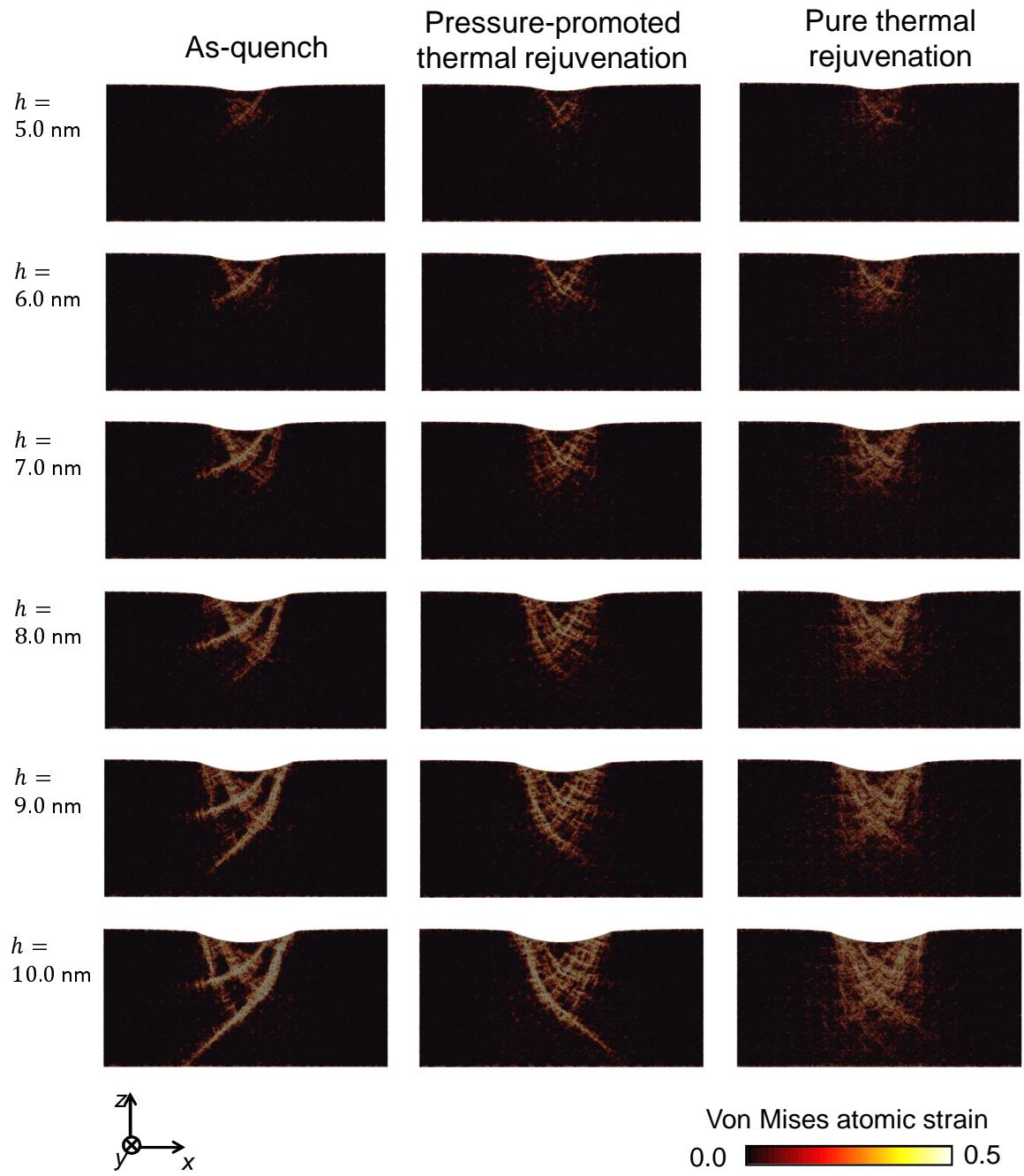


Fig. 3.15: Von Mises atomic strain<sup>78)</sup> distributions beneath the indenter at various indentation depths for as-quenched model (left), the pressure-promoted thermal rejuvenation model (center), and the pure thermal rejuvenation model (right).

### 3.8.3 単純せん断解析

同様のモデルに対して単純せん断解析を行う。全方向に周期境界条件を適用し、300 Kにおいて 1.0 ns 緩和したモデルに対し、工学ひずみ速度  $1.0 \times 10^8$  1/s の変形を加える。単軸引張解析およびナノインデンテーション解析と同様、圧力下熱負荷プロセスにより若返りがもたらされた金属ガラスモデルにおいて、より均一的な変形がもたらされていることが分かる。

### 3.8.4 変形様態や剛性・強度に対する組成の影響

図 3.17, 図 3.18, 図 3.19, 図 3.20 にそれぞれ  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ ,  $Cu_{50}Zr_{50}$  ( LJ ),  $Ni_{80}P_{20}$ ,  $Al_{90}La_{10}$  に対してナノインデンテーション解析を行った際の、局所 Mises ひずみ分布と、押し込み荷重曲線を示す。ここで基準ガラス、高圧冷却ガラスの作製条件をそれぞれ ( $P = 0$  GPa,  $K_q = 0.01$  K/ps) ( $P_a = 25$  GPa,  $K_q = 0.01$  K/ps) とする。圧力下熱負荷プロセスにより若返りがもたらされた  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ ,  $Ni_{80}P_{20}$ ,  $Al_{90}La_{10}$  の高圧冷却ガラスでは、より均一な変形がもたらされる一方で、 $Cu_{50}Zr_{50}$  ( LJ ) の高圧冷却ガラスにおいては明瞭なせん断帯が発生しより不均一な変形がもたらされていることはこれまで議論した通りである。これらより、少なくともこの 4 つの組成に対しては、エネルギーが高い未緩和ガラスにおいてじゃ均一変形がもたらされ、低いガラスにおいては不均一変形がもたらされると言える。

押し込み荷重曲線から、弾性剛性や最大荷重について、未緩和量との相関はなく、組成に依存すると言える。その理由については今後更なる検討が望まれる。

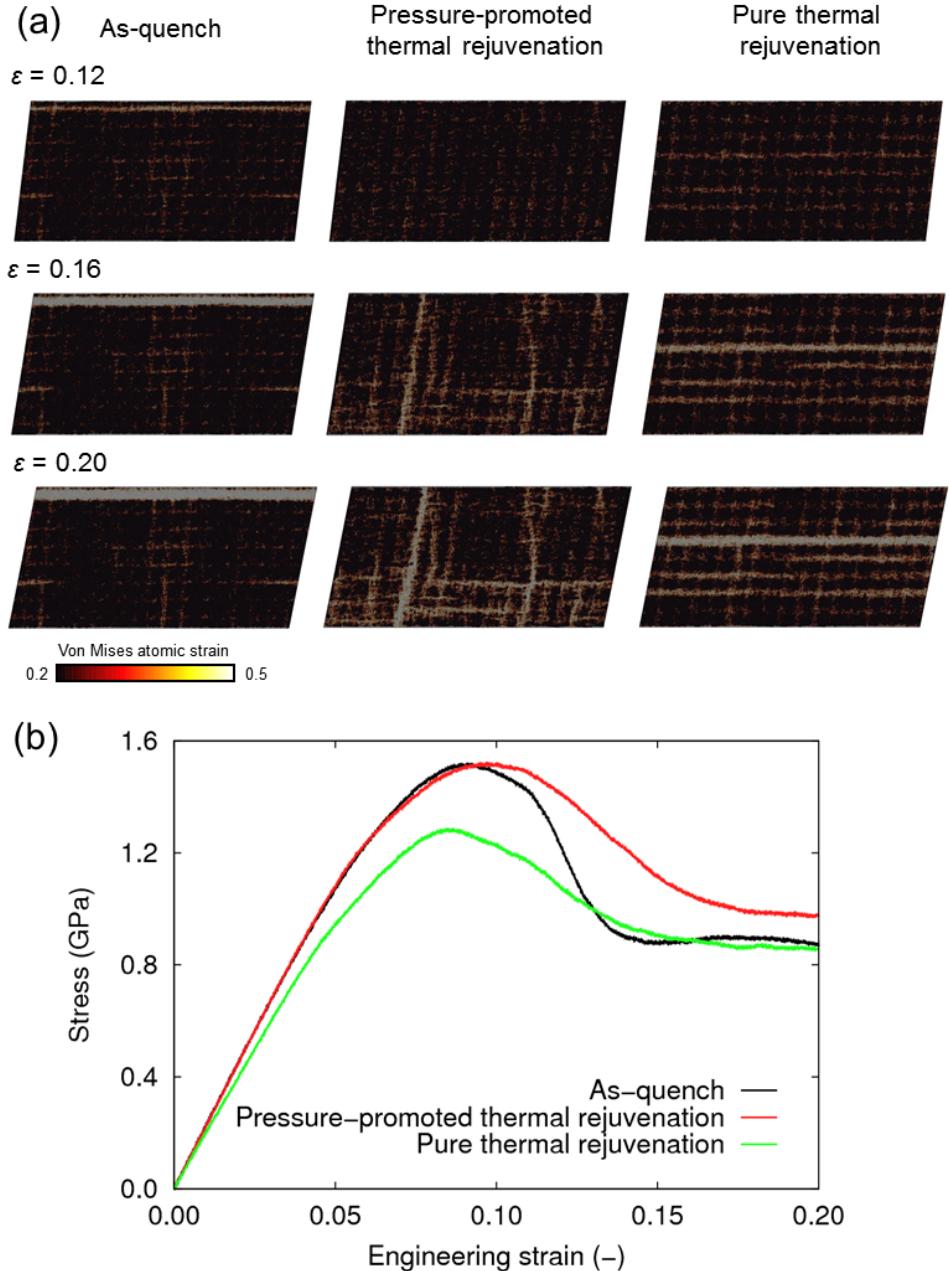


Fig. 3.16: (a) von Mises atomic strain distributions in the shear tests at shear strain  $\gamma$  of 0.12 (upper) and 0.16 (medium) and 0.20 (lower) for the as-quenched model (left), the pressure-promoted thermal rejuvenation model (center), and the pure thermal rejuvenation model (right). (b) Engineering shear stress - strain relation. Black, red, and green curves are of the as-quenched model, the pressure-promoted thermal rejuvenation model, and the pure thermal rejuvenation model, respectively.

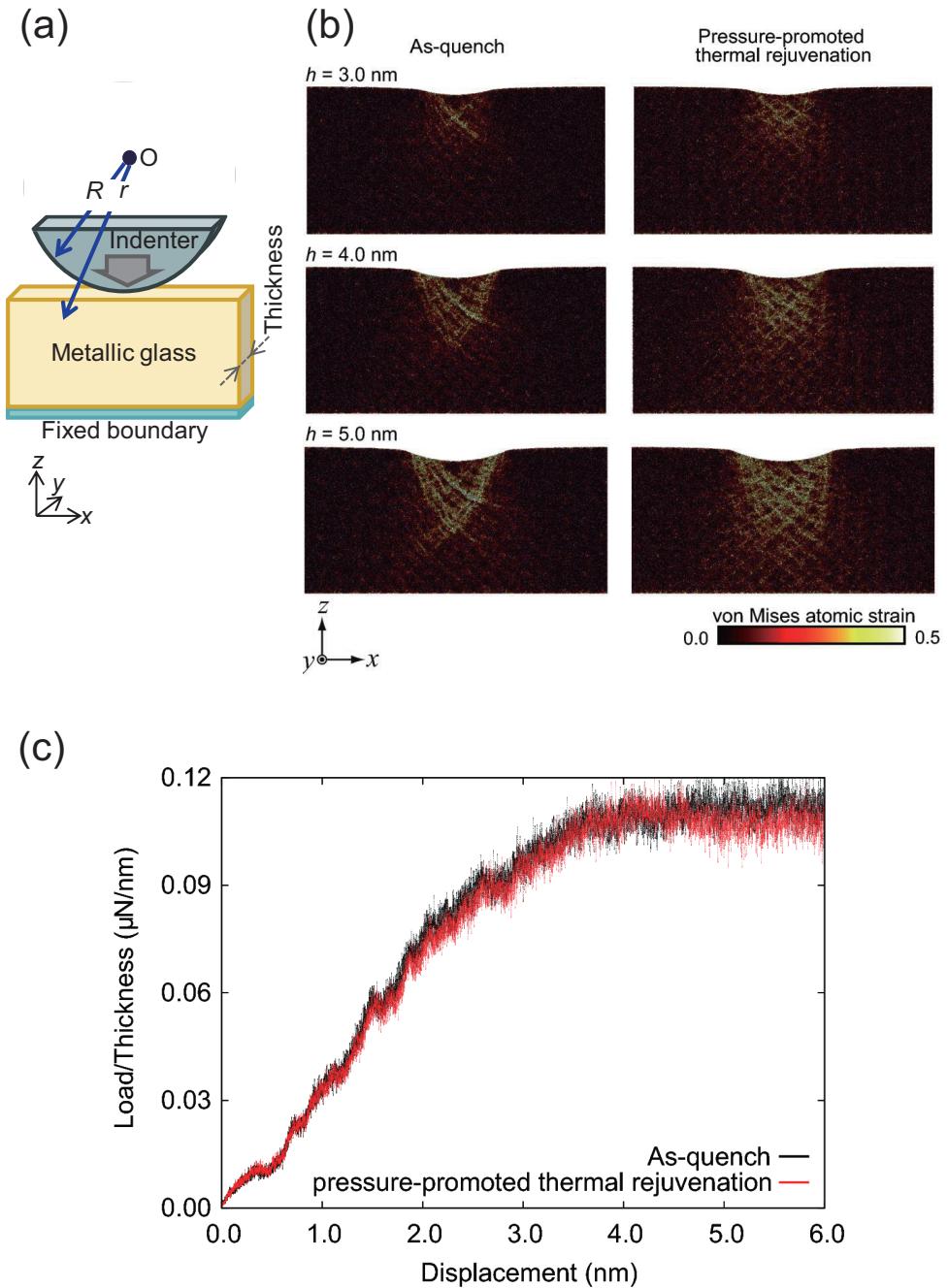


Fig. 3.17: (a) Nanoindentation MD simulation settings. (b) von Mises atomic strain distributions beneath the indenter at indentation displacement,  $h = 3.0, 4.0$ , and  $5.0$  nm for as-quenched model (left) and pressure-promoted thermal model (right) for  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  MG. (c) Load vs. displacement curves of the as-quenched model (black) and the pressure-promoted thermal rejuvenated model (red). Loading force is divided by the model thickness.

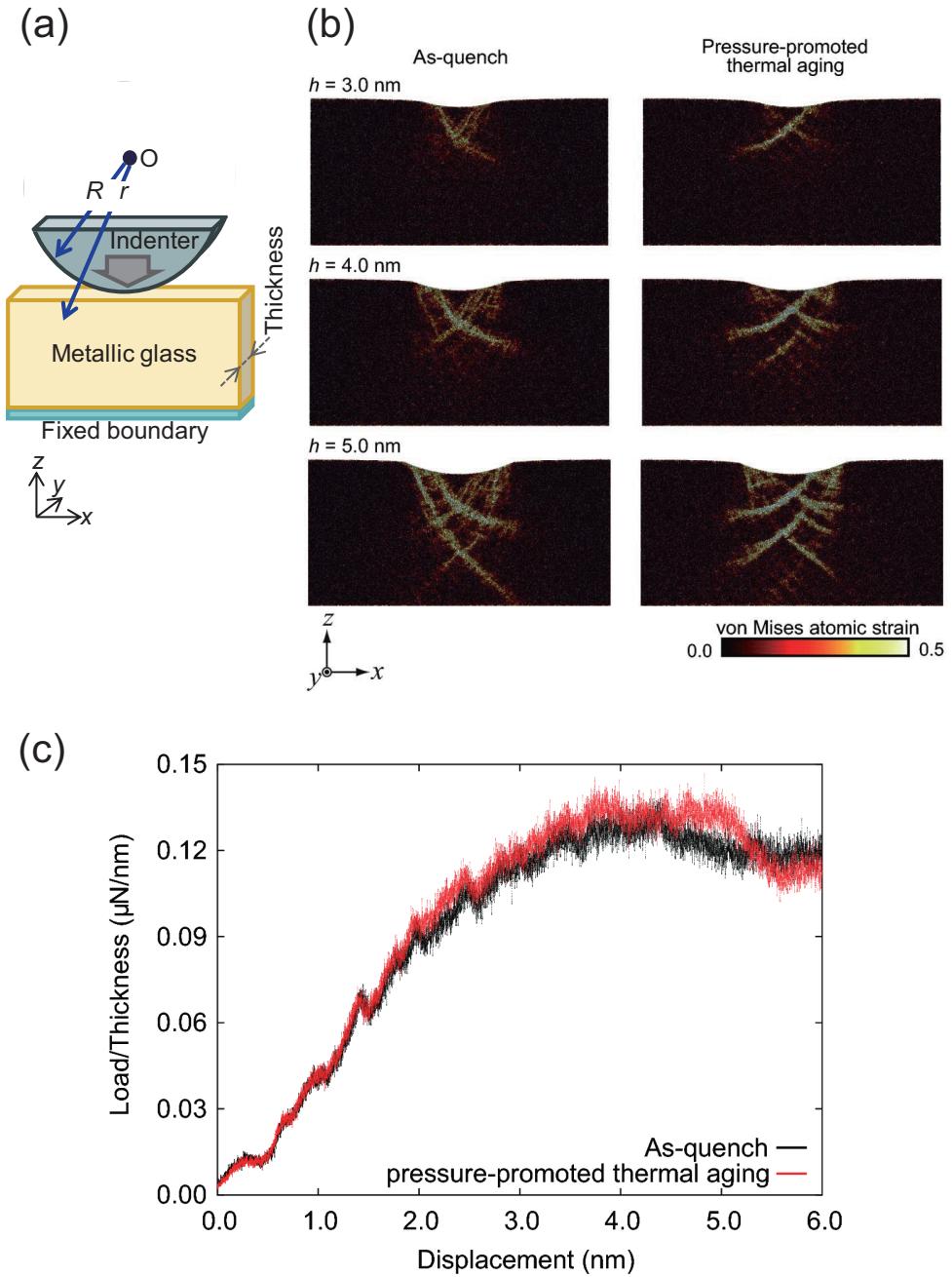


Fig. 3.18: (a) Nanoindentation MD simulation settings. (b) von Mises atomic strain distributions beneath the indenter at indentation displacement,  $h = 3.0, 4.0$ , and  $5.0$  nm for as-quenched model (left) and pressure-promoted thermal model (right) for  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}(\text{LJ})$  MG. (c) Load vs. displacement curves of the as-quenched model (black) and the pressure-promoted thermal rejuvenated model (red). Loading force is divided by the model thickness.

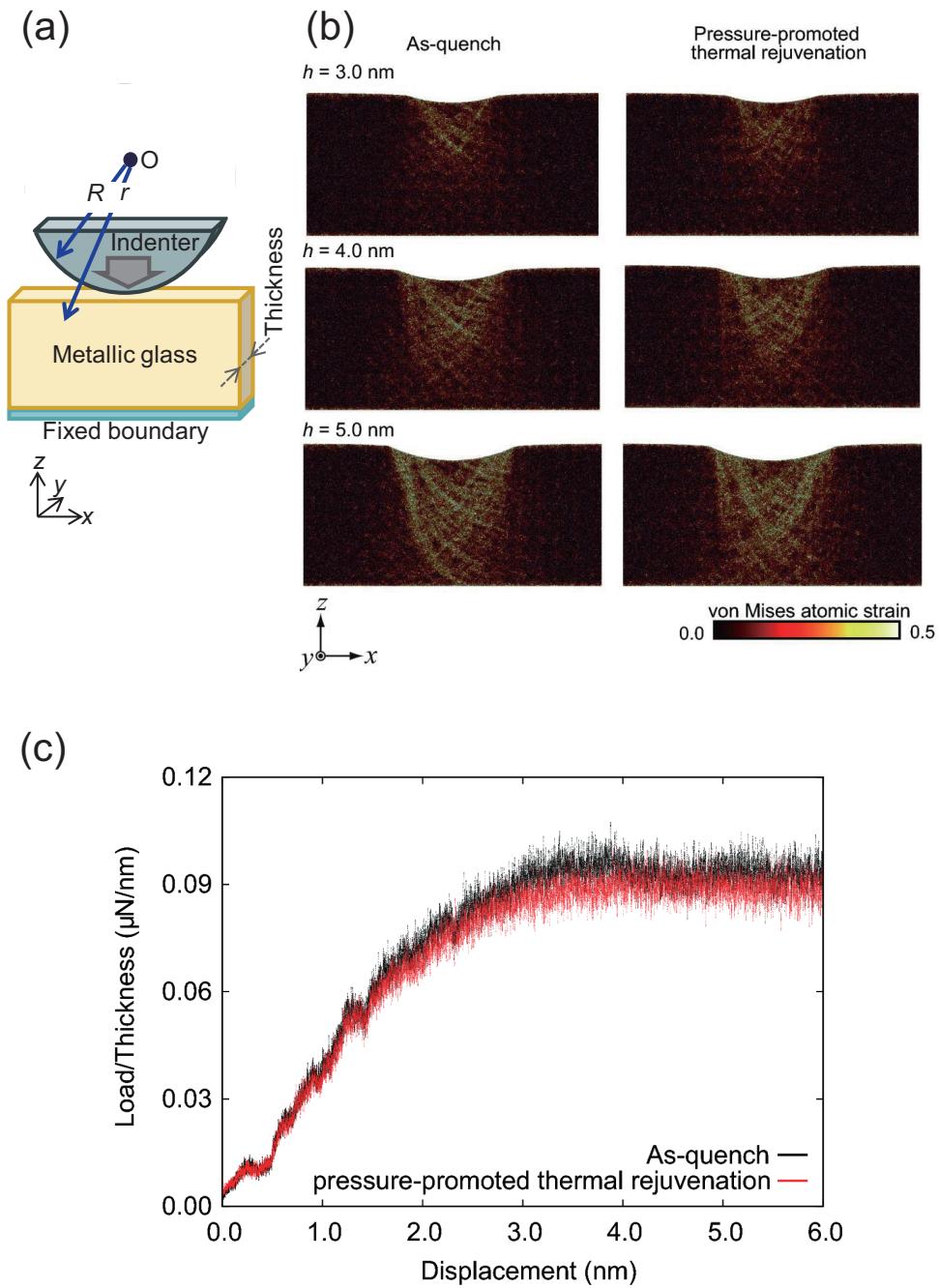


Fig. 3.19: (a) Nanoindentation MD simulation settings. (b) von Mises atomic strain distributions beneath the indenter at indentation displacement,  $h = 3.0, 4.0$ , and  $5.0 \text{ nm}$  for as-quenched model (left) and pressure-promoted thermal model (right) for  $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$  MG. (c) Load vs. displacement curves of the as-quenched model (black) and the pressure-promoted thermal rejuvenated model (red). Loading force is divided by the model thickness.

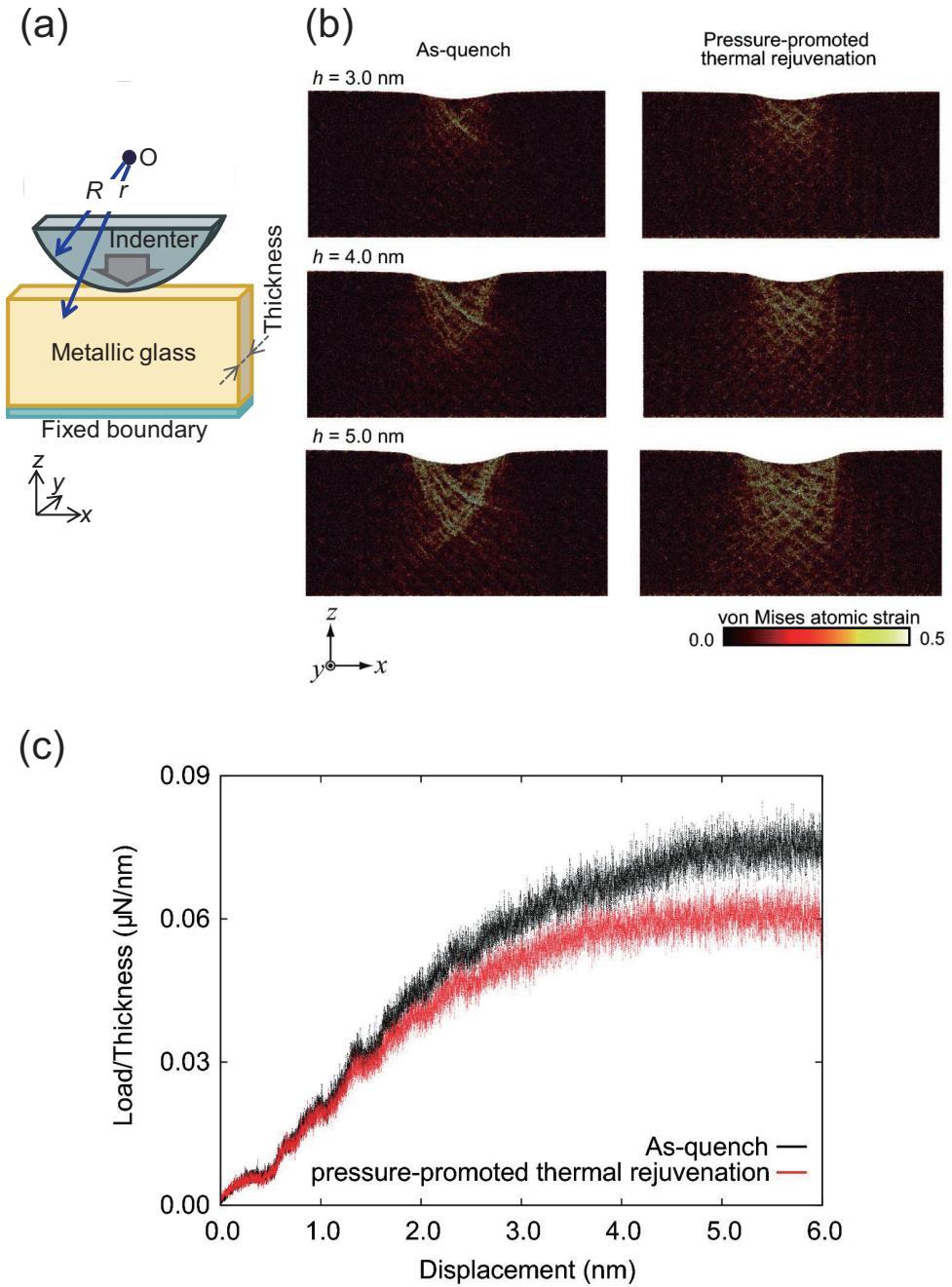


Fig. 3.20: (a) Nanoindentation MD simulation settings. (b) von Mises atomic strain distributions beneath the indenter at indentation displacement,  $h = 3.0$ ,  $4.0$ , and  $5.0$  nm for as-quenched model (left) and pressure-promoted thermal model (right) for  $\text{Al}_{90}\text{La}_{10}$  MG. (c) Load vs. displacement curves of the as-quenched model (black) and the pressure-promoted thermal rejuvenated model (red). Loading force is divided by the model thickness.

### 3.9 結言

本章では様々な金属ガラスの組成において、圧力下熱負荷プロセスによる構造若返りの実現可能性を示した。圧縮応力状態において若返りは多数の合金で実現されたが、一部の合金組成においては若返りすることはなかった。また、組成により構造若返りの正否が変わることの物理的理験のため、原子拡散の解析を行った。その結果、拡散係数の低下による緩和の遅延の効果が、緩和が生じる過冷却温度域の拡張による緩和時間の長期化の効果を上回るとき、構造若返りが実現されることを示した。さらに圧力下熱負荷プロセスはエネルギー的に不安定な構造若返りガラス状態を実現するにもかかわらず、短距離-中距離秩序性を増加させた。この知見は、従来のアモルファス合金における局所構造秩序性とエネルギーとの間の関係の常識を覆すものであり、高圧下における単距離秩序構造や中距離秩序構造に関する新たなエネルギー論の必要性を強く示唆するものである。さらには、圧力下熱負荷プロセスにより構造若返りがもたらされた金属ガラスは、急冷直後の金属ガラスよりも優れた塑性変形能と、速い冷却速度を用いた熱負荷プロセスによる構造若返りがもたらされた金属ガラスよりも高い強度と剛性を持つことを、単軸引張解析およびナノインデンテーション解析により示した。本研究で提案する圧力下熱負荷プロセスによる機械的特性制御の技術は、構造材料特性の制御手法に新たな展開をもたらすと考える。さらに圧縮静水圧が冷却時の構造緩和を遅延させることは、結晶化に必要な時間を遅らせることになるため、この技術が確立されれば、実効的なガラス形成能を高くすることができる。すなわち、これまでガラスが形成されない合金系や、大きなバルクが作製できなかった合金でもバルク金属ガラスを創製することが可能となると考える。

# 第4章 高圧下冷却により作製された新奇高密度・高エネルギー金属ガラスの構造解析

## 4.1 緒言

前章において、高静水圧下での冷却により、高エネルギーガラス状態であるのもかかわらず短距離秩序（SRO）および中距離秩序（MRO）構造を多く含む新奇ガラス状態が実現できることが明らかになった。これはこれまでの常識を大きく覆すものである。本節ではこのガラス構造についてさらに詳細な解析を実施する。具体的には、ガラス構造の特徴をよく表すとされる自由体積（free volume）およびSRO、MROの観点から検討を実施する。

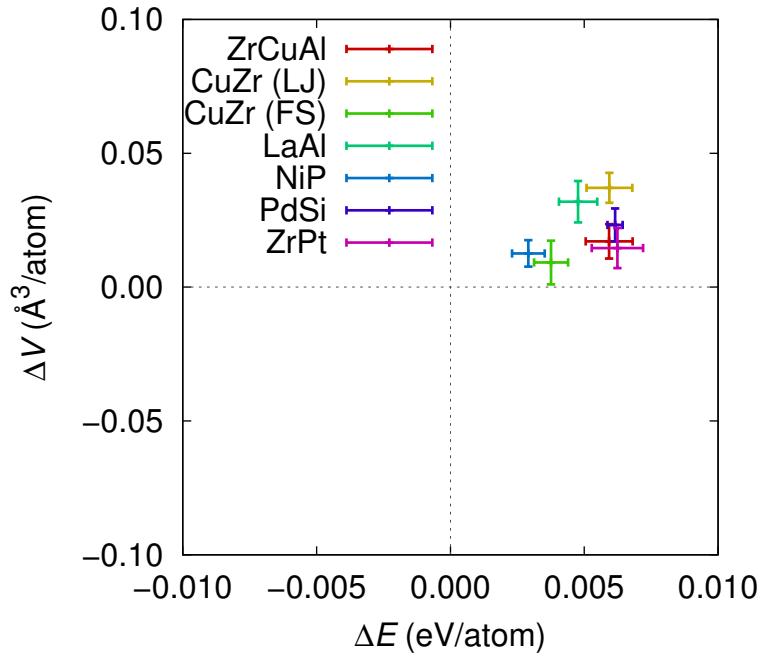
## 4.2 静水圧応力が自由体積変化や短距離秩序構造に与える影響

まず冷却速度および圧縮応力が冷却過程における緩和後の自由体積の変化に与える影響を様々な金属ガラス組成において比較検討する。解析対象として、 $\text{Al}_{90}\text{La}_{10}$ （EAM<sup>69</sup>）、 $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ （EAM<sup>70</sup>）、 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ （EAM<sup>71</sup>）、 $\text{Zr}_{80}\text{Pt}_{20}$ （EAM<sup>72</sup>）、 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ （FS<sup>68</sup>）、 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ （LJ<sup>51</sup>）および $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ （EAM<sup>66</sup>）の異なる7種の組成の金属ガラスを用いる。これら解析モデルの原子数はそれぞれ10,000とし、3章と同様にそれぞれ独立なモデルを用いた解析を10回ずつ行うことで得られる平均値と標準偏差を結果に示す。

様々な金属ガラス組成における参考モデルからの体積変化  $dV$  とポテンシャルエネルギー変化  $dE$  における (a) 圧縮応力  $P$  と (b) 冷却速度  $R$  の影響を図4.1に示す。ここで、図4.1(a)に示す高圧冷却モデルは  $R = 1.0 \text{ K/ps}$ ,  $P = 5.0 \text{ GPa}$  で冷却したモデル、図4.1(b)に示した急冷モデルは、 $R = 10.0 \text{ K/ps}$ ,  $P = 0.0 \text{ GPa}$  で冷却したモデルであり、 $dV$ ,  $dE$  を求めるための基準モデルは、 $R = 1.0 \text{ K/ps}$ ,  $P = 0.0 \text{ GPa}$  で冷却したモデルである。図4.1(b)においてエネルギー変化、体積変化ともに組成によらず常に正となる。これは速い冷却速度を用いることで、物理的にも原子配置のパッキングが疎の状態（自由体積が大きい状態）で構造が凍結したと直感的に理解できる。一方で図4.1(s)に示す圧縮の静水圧を

負荷した場合には、体積変化は常に負となり自由体積は減少する。構造若返りの度合いというエネルギー的な観点から見れば、熱負荷のみによるプロセスと圧力下熱負荷によるプロセスでは同様に高いエネルギー状態を生み出すという意味で同じ効果を導くが、自由体積という観点からは全く逆の効果を生み出すことが分かる。したがって、プロセスによって生み出されるエネルギー変化と自由体積変化とはこれまでの常識のように常に正に相關しているわけではない。このことは、圧力下構造若返りによって生成した金属ガラスは、これまでに見いだされていなかった新奇ガラス構造を有することを示唆している。

(a)



(b)

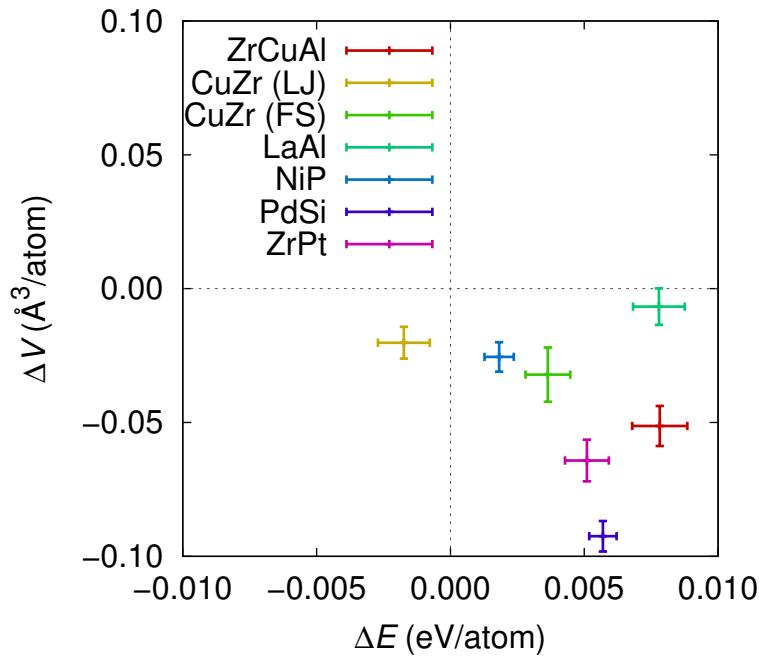


Fig. 4.1: (a) Cooling rate effects and (b) compressive pressure effects for rejuvenation maps that show the change of potential energy  $\Delta E$  vs. the change of volume  $\Delta V$ .

以降では  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  金属ガラスに絞って，ガラス構造の詳細を検討する．以上で検討したようにガラス生成時の急冷速度の向上と静水圧負荷の効果はガラスの生成されるガラスのエネルギー状態に対して同じ効果をもたらすが，構造に対して逆の効果をもたらす．これをさらに詳しく調べるために，自由体積の他に，SRO や MRO の基本構造とされる局所正二十面体構造についても急冷速度向上と静水圧負荷の影響について検討する．図 4.2(a)-(c) にそれぞれエネルギー，体積，局所幾何学的秩序性の変化に対する冷却速度の影響を，図 4.2(d)-(f) にそれぞれエネルギー，体積，局所幾何学的秩序性の変化に対する静水圧の影響を示す．ここで図 4.1 と同様に全ての値は  $R = 1.0 \text{ K/ps}$ ， $P = 0.0 \text{ GPa}$  で冷却した最終モデルの値を基準値としている．図 4.2(a)(d) に示すエネルギー変化に対する影響や，図 4.2(b)(e) に示す自由体積に対する影響は先に述べたとおりである．図 4.2(c)(f) に Voronoi 解析により得た正二十面体を示す  $<0\ 0\ 12\ 0>$  の指標を持つクラスターの中心原子の割合を示す．エネルギーが高い未緩和なガラスでは，エネルギー的に安定とされる正二十面体クラスターは少なくなることが，これまでの研究で定説となっているが高压冷却によって作製されたガラスでは，エネルギーが高い未緩和なガラスにもかかわらず正二十面体構造を多く有しており，局所的に高い秩序構造を持つ新奇ガラス構造であることが示唆される．

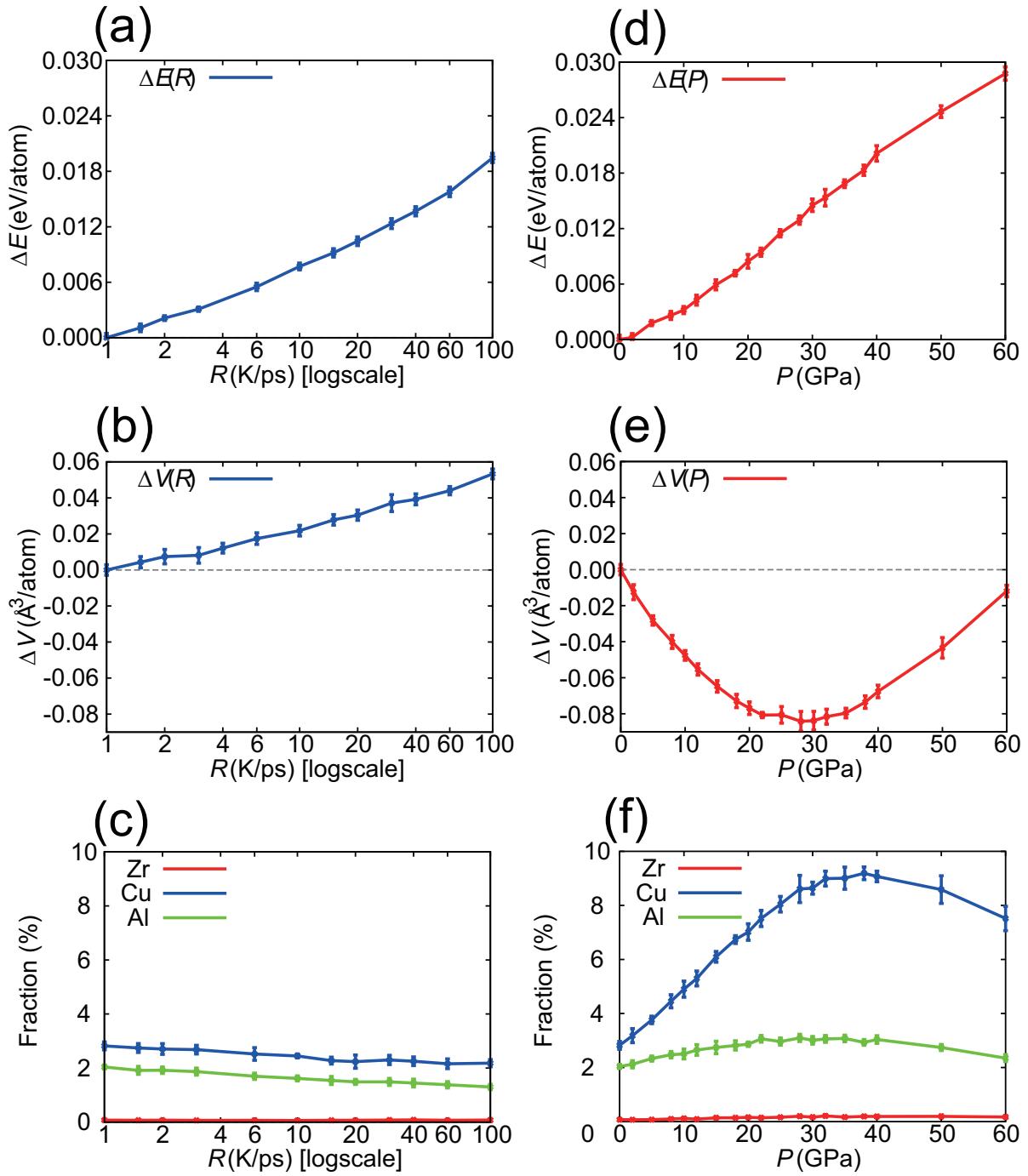


Fig. 4.2: Cooling rate effects for (a) the change of potential energy  $\Delta E$ , (c) the change of volume  $\Delta V$ , and (e) the change of fraction of full icosahedral (FI) cluster  $F_i$  of each atomic types, and also compressive pressure effects for (b)  $\Delta E$ , (d)  $\Delta V$ , and (f)  $F_i$ , respectively.

### 4.3 Anti free volume 解析によるガラス相の評価

これまでに述べたように、高エネルギーでありながらも高密度なガラス状態に対しては従来の自由体積理論<sup>79, 80, 81)</sup> は有効ではない。そこで、正な自由体積だけに注目するのではなく、負の自由体積もガラス構造の欠陥であるとする Egami らの anti free volume<sup>82, 83)</sup> の概念を高密度ガラスへ適用する。まず、原子ごとの局所体積変化の定義を、

$$\varepsilon_i = (V_i^{\text{type}} - V_0^{\text{type}})/V_0^{\text{type}} \quad (4.1)$$

とする。ここで  $V_0^{\text{type}}$  は参照モデルにおける原子種ごとの平均の体積で、 $V_i^{\text{type}}$  は解析モデルにおける個々の原子の体積である。また原子の体積は Voronoi 解析により求める。参照モデルとして、3,000 K の液体モデルの inherent structure<sup>84)</sup> とし、この基準モデルより決定した原子種ごとの平均体積は、Zr, Cu, Al それぞれで  $V_0^{\text{Zr}} = 19.40$ ,  $V_0^{\text{Cu}} = 15.96$ ,  $V_0^{\text{Al}} = 16.64 \text{ \AA}$  であった。ここで局所体積変化の定義は、Egami の局所応力から局所ひずみを求める定義<sup>82, 83)</sup> と異なるものであるが、高密度ガラス状態の原子配置を明らかにするため、個々の原子体積を用いた定義としている。ここで図 4.3 に、冷却前の液体状態モデルと、冷却後のガラスモデルでの局所体積変化の分布とそれぞれ空間分布を示す。分布の形状はガウス分布と良い一致を示しており、未緩和なガラス状態ほど分布の分散は大きくなる。図 4.2において (a) 冷却速度と (b) 圧縮応力の影響の評価のため用いたそれぞれモデルに対して、式 4.1 より局所体積変化を求め、その状態密度分布を図 4.4(a)(b) にそれぞれ示す。As-quenched モデルと比べ、図 4.4(a) では冷却速度が速く、図 4.4(b) では圧縮応力が大きくなるほど分布が広くなり、エネルギー的に未緩和であるほど局所体積のばらつきが大きく構造的な乱雑さも大きい。

Anti free volume 解析のためにまず、局所体積変化の分布をガウシアンフィッティングによりガウス関数に近似する。そこでガウス分布の半値幅より大きな局所体積変化を持つ従来型の負の静水圧下で生じる正の自由体積を N-type, 半値幅の値より小さな負の局所体積変化をもつ圧縮の静水圧下で生じる負の自由体積を P-type と定義する。以降、圧縮の局所ひずみをもつ anti free volume である P-type に着目し、高密度・高エネルギー金属ガラスのガラス状態について検討する。なお、分布の中央値の変化は系全体の平均体積変化と連動している。図 4.4(c)(d) に正二十面体クラスターの総数と、anti free volume を有する P-type の正二十面体クラスターの総数をそれぞれ示す。高圧下冷却によって作製されたガラスは図 4.4(d) から分かるように冷却時の圧縮応力が大きくなるほど正二十面体クラスターの総数も増加し、より高い局所秩序構造を持つガラス構造が実現される。さらに重要なことは、このとき N-type の正の自由体積を持つ正二十面体クラスターの総数が

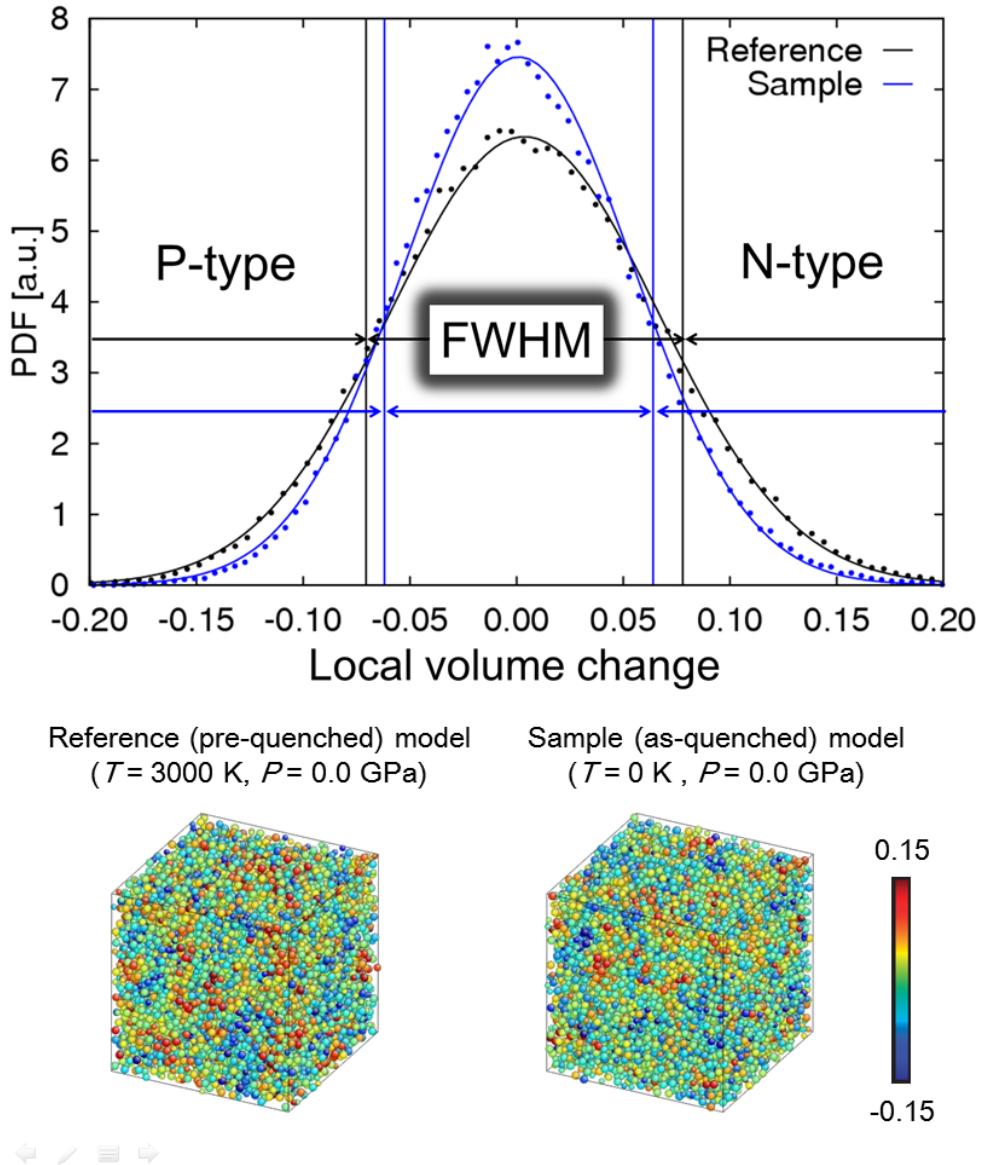


Fig. 4.3: Probability distribution functions of local volume change of reference model at 3000 K under 0 GPa and sample model at 0 K quenched by 1.0 K/ps under 0 GPa, and snapshots colored by each local volume change distributions .

減少し，P-type の正二十面体クラスターが増加していることである．一方で急冷によって作製されたガラスは図 4.4(c) から分かるように，冷却速度が速くなるに従い正二十面体クラスターも減少し，P-type の正二十面体クラスターも同様に減少する．ここで P-type の正二十面体クラスターの全体クラスター数に対する割合， $N_{\text{FI}}^{\text{P-type}}/N_{\text{FI}}^{\text{total}}$  を図 4.4(e)(f) に示している．図 4.4(e) において正二十面体クラスターの割合は冷却速度に依らずほぼ一定であるのに対し，図 4.4(f) においては高い圧力であるほど正二十面体クラスターの割合は増加する．すなわち高圧冷却モデルで作成したガラス相は，幾何学的に高い秩序性をも

ながら局所応力場において不安定である P-type の正二十面体クラスターを多く含むという、特異なガラス相であることを示している。

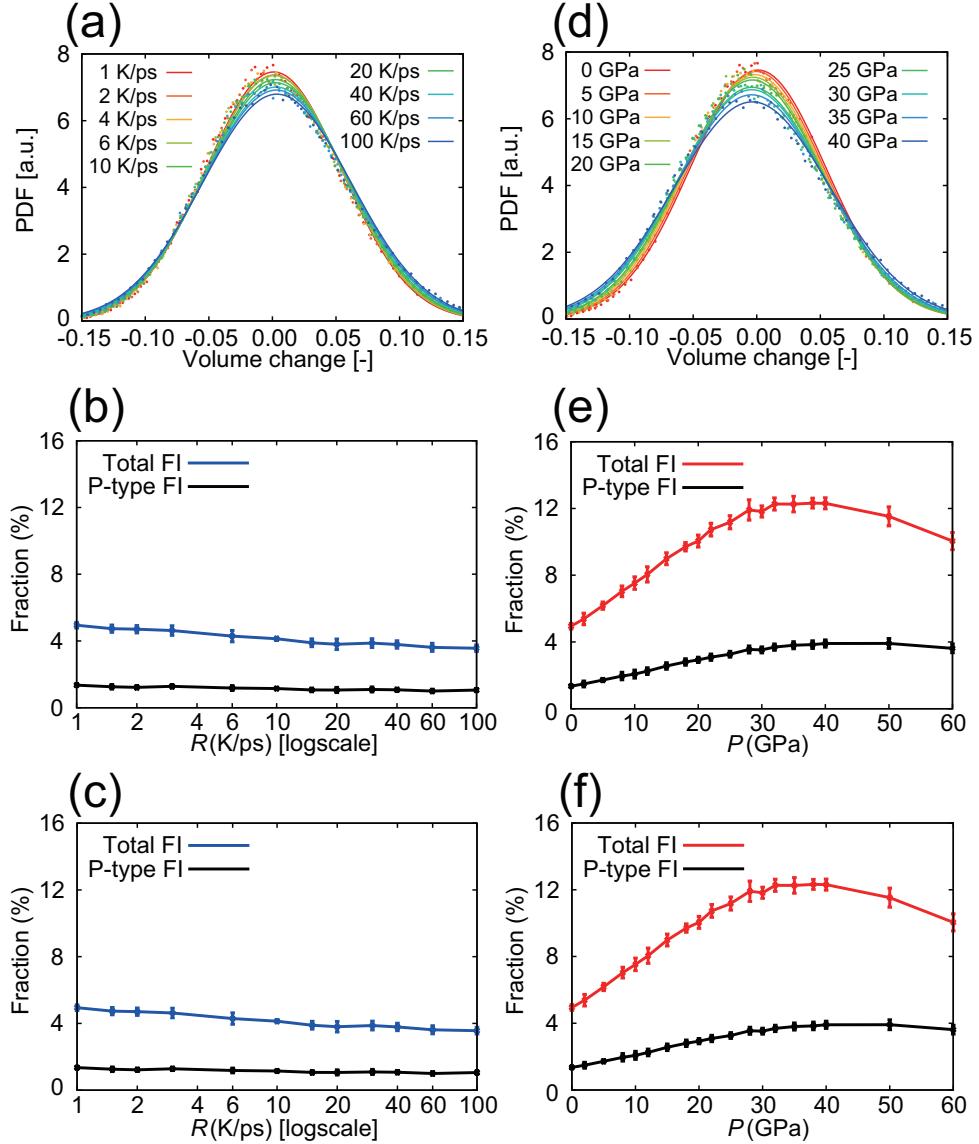


Fig. 4.4: Cooling rate effects ( $R = 1 \sim 100$  K/ps) for (a) provability density function (PDF) of local volume strain, (c) the number of total full icosahedra (FI) and N-type FI, and (e) the ratio of N-type full icosahedra (FI) per total FI, and Pressure effects ( $P = 0 \sim 60$  GPa) for (b) PDF, (e) the number of FI and N-type FI, and (f) the ratio of N-type FI, respectively.

図 4.5 に冷却速度  $R = 1.0 \text{ K/ps}$  における静水圧下 ( $P = 25 \text{ GPa}$ ) , 無応力下 ( $P = 0 \text{ GPa}$ ) での冷却過程における , (a) 正二十面体クラスターの総数の割合 , (b) P-type の二十面体クラスターのみの割合 , (c) ポテンシャルエネルギーの変化をそれぞれ示す . 温度の低下とともに正二十面体の総数は単調に減少するが , 静水圧下では圧縮応力の作用により , より低い局所体積を持つ正二十面体クラスターが導入されることで , 正二十面体クラスターが過飽和となる . この正二十面体クラスターの過飽和な状態では局所的な残留ひずみに伴う局所残留応力が発生し , その結果 , 高いエネルギー状態となったと考える . 過飽和な高エネルギー状態はガラス転移温度以上では即座に緩和しうるが , 後に議論するように室温において十分に長い緩和時間を持ち , 過飽和状態を維持すると考える .

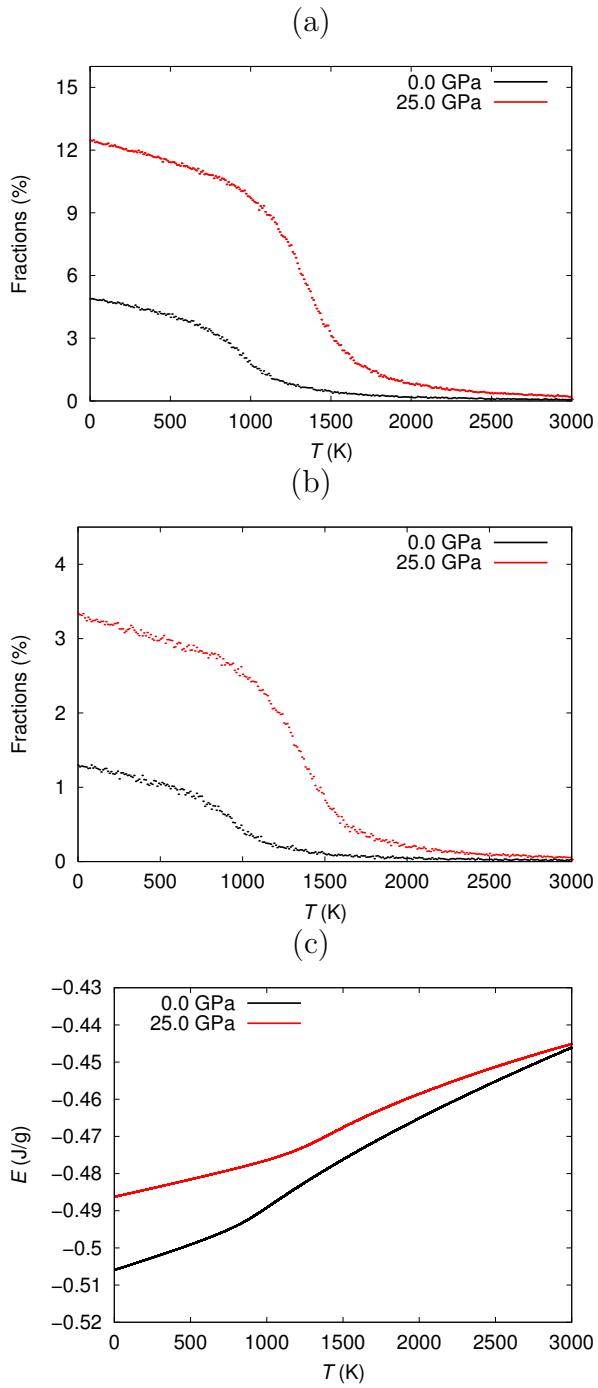


Fig. 4.5: (a) Fraction of  $\text{FI}^{\text{total}}$  and (b)  $\text{FI}^{\text{P-type}}$ , and (c) potential energy changes during the cooling process with and without pressure application of 25 GPa.

図 4.2(e) では、負荷静水圧が 30 GPa において体積変化の減少率が負から正に変化している。この臨界圧力は冷却速度に依存する。その結果を図 4.6 に示す。この臨界圧力が冷却速度が上昇するにつれて低下しているのは、臨界圧力以上の圧力では自由体積が小さく原子拡散により緩和が著しく制限されるためであり、当該圧力下においてさらなる体積低下が望まれてもその状態に到達する前に冷却が完了することによるものであると考える。

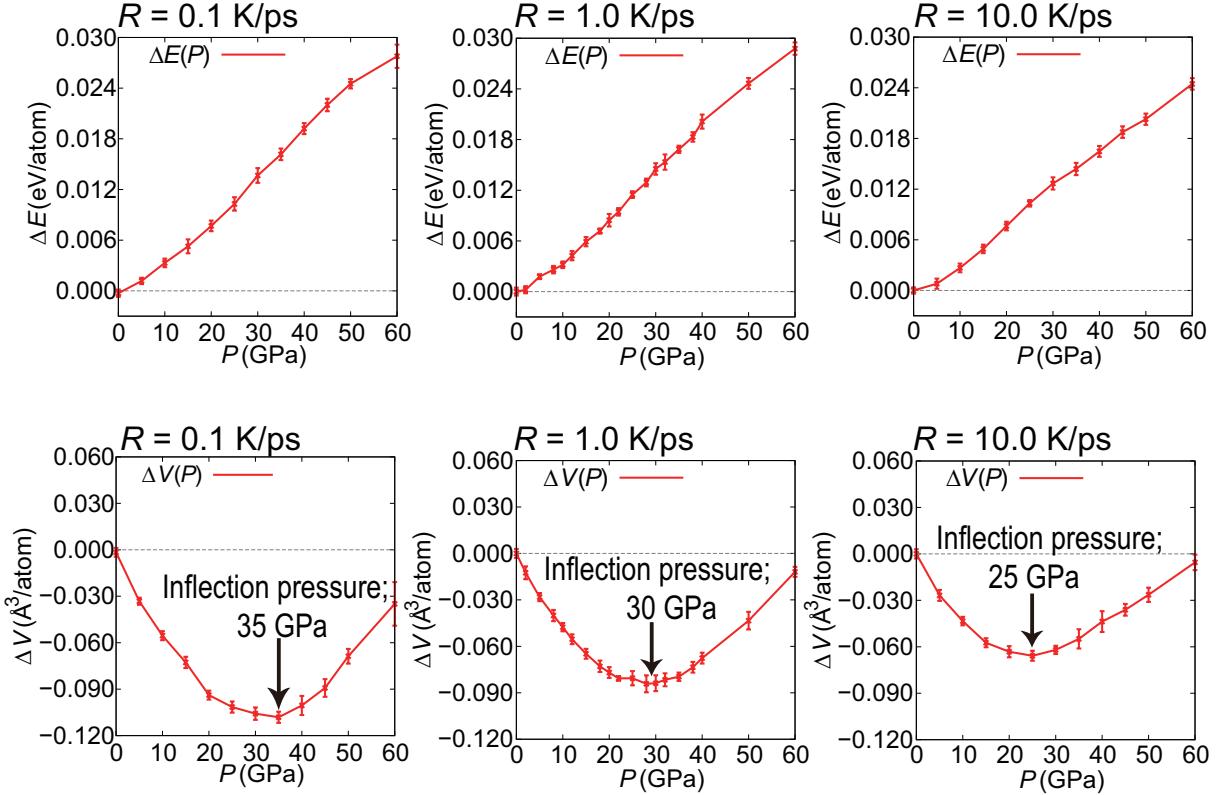


Fig. 4.6: Cooling rate effect on potential energy change and volume change in the melt-quenching process under different pressure condition. The inflection point of volume change vs. pressure curve is decreasing with increasing the cooling rate, suggesting the inflection point depends on cooling rate and relaxation time allowed during the cooling process.

#### 4.4 緩和挙動

図 4.2, 図 4.4 で示したような静的な構造の違いがもたらす, 緩和挙動の違いについて検討する. 基準モデル, 高圧モデル, 急冷モデルそれぞれの常温での緩和挙動の違いを図 4.7(a)(b) に示す. ここで, 高圧冷却モデル, 急冷モデルの作成条件として, エネルギーの変化量において両者で同程度の上昇量を示す  $P = 25 \text{ GPa}$ ,  $R = 1.0 \text{ K/ps}$  (高圧冷却モデル) および  $P = 0 \text{ GPa}$ ,  $R = 25.0 \text{ K/ps}$  (急冷モデル) を用いる. 図 4.7(a) のエネルギーにおいて, 初期モデルのエネルギーが同程度の場合, 緩和によるエネルギーの減少はほぼ同じであり, 緩和挙動に関しては差異がないことを示唆している. これより, 両者において構造若返りが維持される時間に差異がないことが言える. 一方で, 図 4.7(b) に示す通り自由体積の変化は基準モデルや急冷モデルでは減少するのに対して, 高圧冷却モデルでは上昇するという逆の傾向を示している. これより, 通常のガラスでは N-type の free volume が緩和により消滅するという過程が, 高圧下で作成されたガラスにおいてはモデルにおいては P-type の free-volume が緩和により消滅するという過程がガラスの緩和過程を支配していることが分かる. すなわちこれは, 高圧下で作成されたガラスは P-type の free volume を多く有することで, エネルギーの高い状態を保っていることの証左である.

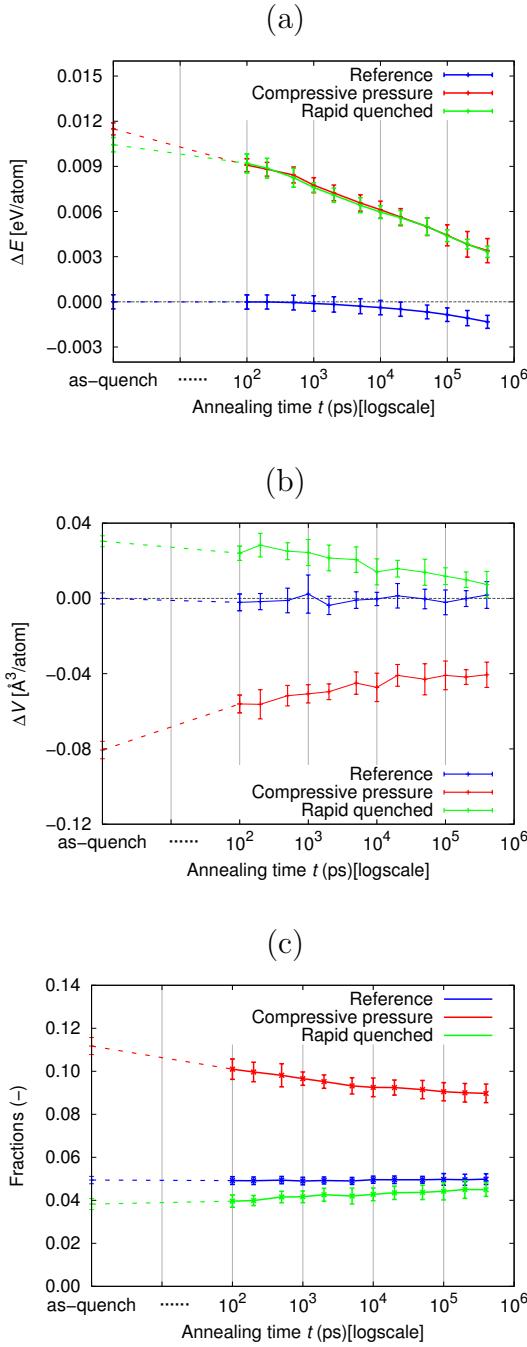


Fig. 4.7: Annealing effects of pressure model ( $P = 25.0$  GPa,  $R = 1.0$  K/ps) rapid quenched model ( $P = 0.0$  GPa,  $R = 25.0$  K/ps), and normal model ( $P = 0.0$  GPa,  $R = 1.0$  K/ps) for (a) the change of potential energy, (b) the change of volume and (c) fractions of total FI.

## 4.5 結言

本章では、 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  金属ガラスにおいて圧力下での冷却過程により得られる新奇な高密度・高エネルギー金属ガラスの内部構造の詳細について検討した。静水圧の負荷により高密度でありながら未緩和となることは従来の free volume 理論と反するものの、anti free volume と呼ばれる高密度な欠陥の増加により未緩和なガラス状態が実現されることを示した。また、室温での緩和挙動におけるエネルギーと体積の変化において、高密度なガラス相と低密度なガラス相はエネルギー的に同様の緩和挙動である一方、高密度なガラス相は体積が増加することを示した。これは高密度な anti free volume が従来の free volume と同程度不安定であることを示している。

# 第5章 結論

本論文では、金属ガラスの過冷却温度域での緩和挙動の原子論的知見を基に、圧力下応力プロセスによる構造若返り手法を新規に提案し、それによって創製された金属ガラスがこれまでの常識とは異なる構造とエネルギーとの関係を有する新奇な金属ガラスであることを分子動力学計算を中心とした解析によって予測した。

各章を通じて得られた結論は以下の通りである。

第1章では、金属ガラスの構造材料としての実用化に向けた取り組みと課題について説明し、特に構造若返り現象を用いた延性能向上に向けた研究を紹介した。

第2章では、CuZr 金属ガラスを題材に分子動力学法を用いて過冷却温度領域での金属ガラスの粘性の温度依存性および組成比依存性の解析を行った。広い温度域での粘性を評価するために、加速分子動力学法を用いた解析の枠組みを金属ガラスに初めて適用し、その有効性を確かめた。具体的には、加速分子動力学法である ABC 法を用いてポテンシャルエネルギー曲面上での遷移経路を解析し、過冷却温度域での活性化工エネルギーが温度の減少と共に増加することをエネルギー論的に明らかにした。またガラス転移温度での粘性の増加率である fragility の組成比依存性より、fragility の最小となる組成比はガラス形成能の最も高い組成比と一致することを明らかにした。同時に正二十面体クラスター数の解析より幾何学的短距離秩序性の組成比依存性を検討した結果、過冷却温度域で秩序性は増加し、さらに最も増加の大きい組成比は fragility の最小となる組成比と一致することを明らかにした。

第3章では、新たに圧力（静水圧）を負荷しながら熱負荷プロセスを実施することにより構造若返りを実限する手法を新たに提案し、分子動力学法を用いた解析によってその実限可能性を示すとともに、本手法によって優れた強度や塑性変形能を実限できる可能性を示唆した。具体的には、本手法により圧縮の静水圧応力においてガラス転移温度  $T_g$  より高温の約  $1.2T_g$  以上での等温保持した条件において構造若返りが実現されることを明らかにした。また本手法による若返りの実現可能性を様々な金属ガラス組成において検討した結果、多数の合金で実現されたものの、一部の合金組成では若返りすることはなかった。組成により若返りの成否が変わることの物理的背景理解のため、原子拡散の温度依存性解

析を行った結果，過冷却温度域における静水圧による緩和の遅延の度合いの違いが，若返りの程度を支配していることを明らかにした．そして，圧力下熱負荷構造若返りプロセスにより実現された若返りガラス構造，従来の早い冷却速度により実現された若返りガラス構造，および若返り前の初期モデルに対して分子動力学法を用いた単軸引張り解析およびナノインデンテーション試験をそれぞれ行い，圧力下熱負荷による若返りモデルにおいて高いヤング率と流動応力を保ったまま均一的な変形挙動がもたらされるという，剛性と塑性変形能が両立できる可能性を示した．

第4章では，圧縮の静水圧下での冷却プロセスにより得られたガラス状態の詳細について議論した．高圧下の冷却過程で得られた金属ガラスの原子構造の詳細解析により，得られたガラスは高エネルギーでありながら高密度・高秩序性を持ったこれまでにない新奇高圧ガラス相である可能性を示した．これまで，より若返りが進んだ未緩和で高いエネルギー状態にあるガラスは，若返り前のガラスより多くの自由体積 (free volume) を有し，短距離，中距離局所秩序が減少することが常識となっていた．しかしこの高圧ガラス相は，若返りによって未緩和で高いエネルギー状態にあるにもかかわらず，若返り前のガラスより小さい自由体積を有し，なおかつ高い短距離，中距離秩序を有することが分かった．

第1章緒言で述べたとおり，金属ガラスの構造若返りは，金属ガラスの塑性変形能改善に向けた有効な手段の一つであると期待されている手法である．本研究で提案した新しい構造若返り手法は，高い急冷速度を要求しないという点で，その実用に向けた取り組みに大きく寄与するものである．また，2章で解析した粘性や3章で明らかにした構造若返りマップを，実験以前に原子論的計算によって予測的に評価できることを示したことは，計算科学が金属ガラスの力学的特性の制御研究に対して寄与できる可能性を示唆している．本研究成果が，今後の金属ガラスの構造材料としての応用に向けた一連の研究の進展を加速させることを願うものである．最後に，本研究は理論計算のみで完結しているが，今後本研究によって予測された成果が実験によって確認されることを願う．

# 参考文献

- (1) W. Klement, R. H. Willens, and P. Duwez. Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys. *Nature*, Vol. 187, pp. 869–870, 1960.
- (2) R. H. Willens. Dendritic crystallization of an amorphous alloy. *Journal of Applied Physics*, Vol. 33, No. 11, pp. 3269–3270, 1962.
- (3) P. Duwez, R. H. Willens, and R. C. Crewdson. Amorphous Phase in Palladium–Silicon Alloys. *Journal of Applied Physics*, Vol. 36, No. 7, pp. 2267–2269, 1965.
- (4) H. S. Chen and D. Turnbull. Thermal evidence of a glass transition in gold-silicon-germanium alloy. *Applied Physics Letters*, Vol. 10, No. 10, pp. 284–286, 1967.
- (5) R. Ray, B. C. Giessen, and N. J. Grant. New non-crystalline phases in splat cooled transition metal alloys. *Scripta Metallurgica*, Vol. 2, No. 6, pp. 357–359, 1968.
- (6) H. S. Chen and D. Turnbull. Formation, stability and structure of Palladium-Silicon based alloy glasses. *Acta Metallurgica*, Vol. 17, No. 8, pp. 1021–1031, 1969.
- (7) A. Inoue. *New functional materials, fundamentals of metallic glasses and their applications to industry*. technico-system, 2009.
- (8) T. Masumoto and R. Maddin. The mechanical properties of palladium 20 % silicon alloy quenched from the liquid state. *Acta Metallurgica*, Vol. 19, pp. 725–741, 1971.
- (9) M. Naka. Corrosion resistivity of amorphous iron alloys containing chromium. *J. Japan Inst. Metals*, Vol. 38, pp. 835–841, 1974.
- (10) T. Egami, P. J. Flanders, and C. D. Graham. Low-field magnetic properties of ferromagnetic amorphous alloys. *Applied Physics Letters*, Vol. 26, pp. 128–130, 1975.
- (11) A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita, and T. Masumoto. New amorphous Mg–Ce–Ni alloys with high strength and good ductility. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 27, No. 12, pp. L2248–L2251, 1988.
- (12) A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto. Al–La–Ni amorphous alloys with a wide supercooled liquid region. *Materials Transactions, JIM*, Vol. 30, No. 12, pp. 965–972, 1989.
- (13) A. Inoue. High strength bulk amorphous alloys. *Materials Transactions, JIM*, Vol. 36, p. 866, 1995.

(14) A. Inoue. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, Vol. 48, No. 1, pp. 279–306, 2000.

(15) A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto. Glass forming ability of alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 156, pp. 473–480, 1993.

(16) H. A. Davies. The kinetics of formation of Au-Ge-Si metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 17, No. 2, pp. 266–272, 1975.

(17) A. Inoue, N. Nishiyama, and H. Kimura. Preparation and thermal stability of bulk amorphous  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  alloy cylinder of 72 mm in diameter. *Materials Transactions, JIM*, Vol. 38, No. 2, pp. 179–183, 1997.

(18) D. R. Uhlmann. A kinetic treatment of glass formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 7, No. 4, pp. 337–348, 1972.

(19) W. Kauzmann. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chemical Reviews*, Vol. 43, No. 2, pp. 219–256, 1948.

(20) D. Turnbull. Under what conditions can a glass be formed? *Contemporary Physics*, Vol. 10, No. 5, pp. 473–488, 1969.

(21) C. A. Angell. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, Vol. 267, p. 1924, 1995.

(22) R. Bohmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, and D. J. Plazek. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 99, p. 4201, 1993.

(23) M. D. Ediger, C. A. Angell, and S. R. Nagel. Supercooled liquids and glasses. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 100, pp. 13200–13212, 1996.

(24) H. Vogel. Das temperaturabhängigkeitgesetz der viskosität von flüssigkeiten. *Phys. Z.*, Vol. 22, pp. 645–646, 1921.

(25) G. S. Fulcher. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 8, pp. 339–355, 1925.

(26) G. Tammann and W. Hesse. Die abhängigkeit der viscosität von der temperatur bie unterkühlten flüssigkeiten. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol. 1926, pp. 245–257, 1926.

(27) P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, Vol. 410, pp. 259–267, 2001.

(28) H. Tanaka. Relationship among glass-forming ability, fragility, and short-range bond ordering of liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 351, No. 8, pp. 678–690, 2005.

(29) A. Kushima, X. Lin, J. Li, J. Eapen, J. C. Mauro, X. Qian, P. Diep, and S. Yip. Computing the viscosity of supercooled liquids. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 130, p. 224504, 2009.

(30) A. Kushima, X. Lin, J. Li, J. Eapen, J. C. Mauro, X. Qian, P. Diep, and S. Yip. Computing the viscosity of supercooled liquids. II. silica and strong-fragile crossover behavior. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 131, p. 164505, 2009.

(31) J. Li, A. Kushima, J. Eapen, X. Lin, X. Qian, J. C. Mauro, P. Diep, and S. Yip. Computing the viscosity of supercooled liquids: Markov network model. *Plos one*, Vol. 6, p. e17909, 2011.

(32) S. Yoshida, T. Mizushima, T. Hatanai, and A. Inoue. Preparation of new amorphous powder cores using Fe-based glassy alloy. *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 36, No. 5, pp. 3424–3429, 2000.

(33) H. W. Jeong, S. Hata, and A. Shimokohbe. Microforming of three-dimensional microstructures from thin-film metallic glass. *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 12, No. 1, pp. 42–52, 2003.

(34) Y. Shimpo, S. Yamaura, M. Nishida, H. Kimura, and A. Inoue. Development of melt-spun Ni–Nb–Zr–Co amorphous alloy for high-performance hydrogen separating membrane. *Journal of Membrane Science*, Vol. 286, No. 1, pp. 170–173, 2006.

(35) M. Fukuhara, T. Wada, and A. Inoue. Ultrasonic characteristics of porous  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  glassy alloys. *Journal of Applied Physics*, Vol. 102, No. 8, p. 083502, 2007.

(36) G. Kumar, H. X. Tang, and J. Schroers. Nanomoulding with amorphous metals. *Nature*, Vol. 457, No. 7231, pp. 868–872, 2009.

(37) F. Shimizu, S. Ogata, and J. Li. Yield point of metallic glass. *Acta Materialia*, Vol. 54, No. 16, pp. 4293–4298, 2006.

(38) S. Ogata, F. Shimizu, J. Li, M. Wakeda, and Y. Shibutani. Atomistic simulation of shear localization in Cu–Zr bulk metallic glass. *Intermetallics*, Vol. 14, No. 8, pp. 1033–1037, 2006.

(39) M. Wakeda, Y. Shibutani, S. Ogata, and J. Park. Multiple shear banding in a computational amorphous alloy model. *Applied Physics A*, Vol. 91, No. 2, pp. 281–285, 2008.

(40) A. J. Cao, Y. Q. Cheng, and E. Ma. Structural processes that initiate shear localization in metallic glass. *Acta Materialia*, Vol. 57, No. 17, pp. 5146–5155, 2009.

(41) Y. Q. Cheng, Z. Han, Y. Li, and E. Ma. Cold versus hot shear banding in bulk metallic glass. *Physical Review B*, Vol. 80, No. 13, p. 134115, 2009.

(42) T. Hirano, H. Kato, A. Matsuo, Y. Kawamura, and A. Inoue. Synthesis and mechanical properties of  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  bulk glass composites containing ZrC particles formed by the in-situ reaction. *Materials Transactions, JIM*, Vol. 41, No. 11, pp. 1454–1459, 2000.

(43) H. Choi-Yim, R. Busch, U. Köster, and W. L. Johnson. Synthesis and characterization of particulate reinforced  $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$  bulk metallic glass composites. *Acta Materialia*, Vol. 47, No. 8, pp. 2455–2462, 1999.

(44) T. Ichitsubo, E. Matsubara, T. Yamamoto, H. S. Chen, N. Nishiyama, J. Saida, and K. Anazawa. Microstructure of fragile metallic glasses inferred from ultrasound-accelerated crystallization in Pd-based metallic glasses. *Physical Review Letters*, Vol. 95, No. 24, p. 245501, 2005.

(45) M. Wakeda and Y. Shibutani. Icosahedral clustering with medium-range order and local elastic properties of amorphous metals. *Acta Materialia*, Vol. 58, No. 11, pp. 3963–3969, 2010.

(46) L. Cornelis E. Struik. *Physical aging in amorphous polymers and other materials*. PhD thesis, TU Delft, Delft University of Technology, 1977.

(47) F. Meng, K. Tsuchiya, S. Ii, and Y. Yokoyama. Reversible transition of deformation mode by structural rejuvenation and relaxation in bulk metallic glass. *Applied Physics Letters*, Vol. 101, No. 12, pp. 121914–121914, 2012.

(48) A. Concustell, F. O. Méar, S. Surinach, M. D. Baró, and A. L. Greer. Structural relaxation and rejuvenation in a metallic glass induced by shot-peening. *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 89, No. 12, pp. 831–840, 2009.

(49) M. Wakeda, J. Saida, J. Li, and S. Ogata. Controlled rejuvenation of amorphous metals with thermal processing. *Scientific Reports*, Vol. 5, pp. 1–8, 2015.

(50) J. Saida, R. Yamada, and M. Wakeda. Recovery of less relaxed state in Zr-Al-Ni-Cu bulk metallic glass annealed above glass transition temperature. *Applied Physics Letters*, Vol. 103, No. 22, p. 221910, 2013.

(51) S. Kobayashi, K. Maeda, and S. Takeuchi. Computer simulation of atomic structure of  $Cu_{57}Zr_{43}$  amorphous alloy. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 48, pp. 1147–1152, 1980.

(52) S. Kobayashi, K. Maeda, and S. Takeuchi. Computer simulation of deformation of amorphous  $Cu_{57}Zr_{43}$ . *Acta Metallurgica*, Vol. 48, pp. 1641–1652, 1980.

(53) M. Wakeda, Y. Shibutani, S. Ogata, and J. Park. Relationship between local geometrical factors and mechanical properties for Cu–Zr amorphous alloys. *Intermetallics*, Vol. 15, No. 2, pp. 139–144, 2007.

(54) A. C. Lund and C. A. Schuh. Yield surface of a simulated metallic glass. *Acta Materialia*, Vol. 51, pp. 5399–5411, 2003.

(55) M. Parrinello and A. Rahman. Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study. *Physical Review Letters*, Vol. 45, No. 14, pp. 1196–1199, 1980.

(56) S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, Vol. 52, No. 2, pp. 255–268, 1984.

(57) W. G. Hoover. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, Vol. 31, No. 3, p. 1695, 1985.

(58) D. A. McQuarrie. *Statistical thermodynamics*. HarperCollins Publishers, 1973.

(59) G. A. Fernandez, J. Vrabec, and H. Hasse. A molecular simulation study of shear and bulk viscosity and thermal conductivity of simple real fluids. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 221, No. 1, pp. 157–163, 2004.

(60) S. Sakka and J. D. Mackenzie. Relation between apparent glass transition temperature and liquids temperature for inorganic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 6, No. 2, pp. 145–162, 1971.

(61) S. V. Ketov, Y. H. Sun, S. Nachum, Z. Lu, A. Checchi, A. R. Bernalin, H. Y. Bai, W. H. Wang, D. V. Louzguine-Luzgin, and M. A. Carpenter. Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain. *Nature*, Vol. 524, No. 7564, pp. 200–203, 2015.

(62) N. Adachi, Y. Todaka, Y. Yokoyama, and M. Umemoto. Improving the mechanical properties of Zr-based bulk metallic glass by controlling the activation energy for  $\beta$ -relaxation through plastic deformation. *Applied Physics Letters*, Vol. 105, No. 13, p. 131910, 2014.

(63) X. K. Xi, D. Q. Zhao, M. X. Pan, W. H. Wang, Y. Wu, and J. J. Lewandowski. Fracture of brittle metallic glasses: Brittleness or plasticity. *Physical Review Letters*, Vol. 94, No. 12, p. 125510, 2005.

(64) N. Miyazaki, M. Wakeda, Y. J. Wang, and S. Ogata. Pressure-promoted thermal rejuvenation in metallic glasses. *Submitted*.

(65) P. G. Debenedetti. *Metastable liquids: concepts and principles*. Princeton University Press, 1996.

(66) Y. Q. Cheng, E. Ma, and H. W. Sheng. Atomic level structure in multicomponent bulk metallic glass. *Physical Review Letters*, Vol. 102, No. 24, p. 245501, 2009.

(67) T. Fujita, P. F. Guan, H. W. Sheng, A. Inoue, T. Sakurai, and M. W. Chen. Coupling between chemical and dynamic heterogeneities in a multicomponent bulk metallic glass. *Physical Review B*, Vol. 81, No. 14, p. 140204, 2010.

(68) M. I. Mendelev, M. J. Kramer, R. T. Ott, D. J. Sordelet, D. Yagodin, and P. Popel. Development of suitable interatomic potentials for simulation of liquid and amorphous Cu–Zr alloys. *Philosophical Magazine*, Vol. 89, No. 11, pp. 967–987, 2009.

(69) M. I. Mendelev, D. J. Srolovitz, G. J. Ackland, and S. Han. Effect of fe segregation on the migration of a non-symmetric  $\sigma_5$  tilt grain boundary in Al. *Journal of Materials Research*, Vol. 20, No. 1, pp. 208–218, 2005.

(70) H. W. Sheng, E. Ma, and M. J. Kramer. Relating dynamic properties to atomic structure in metallic glasses. *JOM*, Vol. 64, No. 7, pp. 856–881, 2012.

(71) J. Ding, Y. Q. Cheng, H. Sheng, and E. Ma. Short-range structural signature of excess specific heat and fragility of metallic-glass-forming supercooled liquids. *Physical Review B*, Vol. 85, No. 6, p. 060201, 2012.

(72) A. Hirata, L. J. Kang, T. Fujita, B. Klumov, K. Matsue, M. Kotani, A. R. Yavari, and M. W. Chen. Geometric frustration of icosahedron in metallic glasses. *Science*, Vol. 341, No. 6144, pp. 376–379, 2013.

(73) Z. T. Wang, J. Pan, Y. Li, and C. A. Schuh. Densification and strain hardening of a metallic glass under tension at room temperature. *Physical Review Letters*, Vol. 111, No. 13, p. 135504, 2013.

(74) K. M. Flores and R. H. Dauskardt. Mean stress effects on flow localization and failure in a bulk metallic glass. *Acta Materialia*, Vol. 49, No. 13, pp. 2527–2537, 2001.

(75) N. Nagendra, U. Ramamurty, T. T. Goh, and Y. Li. Effect of crystallinity on the impact toughness of a La-based bulk metallic glass. *Acta Materialia*, Vol. 48, No. 10, pp. 2603–2615, 2000.

(76) P. Lowhaphandu and J. J. Lewandowski. Fracture toughness and notched toughness of bulk amorphous alloy: Zr-Ti-Ni-Cu-Be. *Scripta Materialia*, Vol. 38, No. 12, pp. 1811–1817, 1998.

(77) F. C. Frank. Supercooling of liquids. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, pp. 43–46, 1952.

(78) F. Shimizu, S. Ogata, and J. Li. Theory of shear banding in metallic glasses and molecular dynamics calculations. *Materials Transactions*, Vol. 48, No. 11, pp. 2923–2927, 2007.

(79) M. H. Cohen and D. Turnbull. Molecular transport in liquids and glasses. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 31, No. 5, pp. 1164–1169, 1959.

(80) D. Turnbull and M. H. Cohen. Free-volume model of the amorphous phase: glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 34, No. 1, pp. 120–125, 1961.

(81) D. Turnbull and M. H. Cohen. On the free-volume model of the liquid-glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 52, No. 6, pp. 3038–3041, 1970.

- (82) D. Srolovitz, K. Maeda, V. Vitek, and T. Egami. Structural defects in amorphous solids statistical analysis of a computer model. *Philosophical Magazine A*, Vol. 44, No. 4, pp. 847–866, 1981.
- (83) T. Egami. Atomic level stresses. *Progress in Materials Science*, Vol. 56, No. 6, pp. 637–653, 2011.
- (84) F. H. Stillinger and T. A. Weber. Packing structures and transitions in liquids and solids. *Science*, Vol. 225, No. 4666, pp. 983–9, 1984.

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり、大阪大学基礎工学研究科 尾方 成信 教授には学会への参加や海外留学などの機会を与えて頂き、また広い視野のもとの確な御指導、御鞭撻を数多く賜りました。また本論文の主査として、ご多忙の中にも関わらず懇切丁寧なご指導を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。大阪大学基礎工学研究科 君塚 肇 准教授には本論文の内容に関しての有益な御討論と御助言を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。大阪大学基礎工学研究科 譚田 真人 助教には本研究を行う上で懇切丁寧にご指導下さり、有意義な議論やアドバイスを戴きました。ここに深く感謝申し上げます。本研究の遂行に御協力いただいた、京都大学 Yu-Chieh Lo 助教および中国科学院 Yun-Jiang Wang 助教に深く感謝申し上げます。大阪大学基礎工学研究科 花見 真司 技官には快適な研究環境作りにご尽力下さったことに御礼申し上げます。

最後になりましたが、これまで研究生活を支えてくれた家族に心より御礼申し上げます。

# 投稿論文及び学会講演のリスト

## 学術雑誌

1. N. Miyazaki, M. Wakeda, Y. J. Wang and S. Ogata “Prediction of pressure-promoted thermal rejuvenation in metallic glasses”, submitted.
2. N. Miyazaki, Y. C. Lo, M. Wakeda and S. Ogata “Properties of high-density well-ordered yet high-energy metallic glass phase designed by pressurized quenching”, submitted.
3. 宮崎成正, 譯田真人, 尾方成信 “分子動力学法による Cu-Zr バルク金属ガラスの過冷却液体における粘性特性の温度依存性の解析”, 材料, Vol. 62, No. 3, pp. 172-178, 2013.

## 国際会議

1. N. Miyazaki, M. Wakeda, S. Ogata, “Molecular dynamics analysis of relaxation state control of metallic glasses via thermal and mechanical loadings ”, *APS March Meeting 2014 Denver, USA*, 2014年3月(ポスター発表)
2. N. Miyazaki, M. Wakeda, S. Ogata, “Atomistic Modeling of Shear Delocalization of Metallic Glasses under High Compressive Stress ”, *The Minerals, Metals & Materials Society (TMS) 2013 142nd Annual Meeting and Exhibition, San Antonio, USA*, 2013年3月(口頭発表)
3. N. Miyazaki, M. Wakeda, S. Ogata, “An energy approach of the viscosity and fragility of amorphous alloys ”, *IUMRS-ICEM 2012 横浜*, 2012年9月(ポスター発表)

## 国内学会・シンポジウム

1. 宮崎成正 , 譚田真人 , 尾方成信 , 「高压冷却作製した高密度金属ガラスにおける幾何学的構造の分子動力学解析」 , 第 1 回材料 WEEK , 京都 , 2015 年 10 月 (口頭発表)
2. 宮崎成正 , 譚田真人 , 尾方成信 , 「局所エネルギー密度の解析による金属ガラスの空間的特徴長さの検討」 , 第 20 回分子動力学シンポジウム , 山形 , 2015 年 5 月 (ポスター発表)
3. 宮崎成正 , 譚田真人 , 尾方成信 , 「金属ガラスの緩和状態と変形様態との関係の原子論的解析」 , 日本金属学会 2015 年春期大会 , 東京 , 2015 年 3 月 (口頭発表)
4. 宮崎成正 , 譚田真人 , 尾方成信 , 「応力および熱負荷プロセスによる金属ガラスの機械特性制御についての原子論的研究」 , 日本機械学会第 27 回計算力学講演会 , 岩手 , 2014 年 11 月 (ポスター発表)
5. 宮崎成正 , 譚田真人 , 尾方成信 , 「熱的・機械的負荷による金属ガラスの構造緩和制御に関する分子動力学解析」 , 日本金属学会 2014 年春期大会 , 東京 , 2014 年 3 月 (口頭発表)
6. 宮崎成正 , 譚田真人 , 尾方成信 , 孟凡強 , 土谷浩一 , 「金属ガラスにおける変形誘起構造若返り機構の原子論的研究」 , 日本機械学会第 26 回計算力学講演会 , 佐賀 , 2013 年 11 月 (ポスター発表)
7. 宮崎成正 , 譚田真人 , 尾方成信 , 「Cu-Zr 金属ガラスの過冷却状態における熱容量と局所幾何学構造の検討」 , 第 18 回分子動力学シンポジウム , 東京 , 2013 年 5 月 (ポスター発表)
8. 宮崎成正 , 石井明男 , 君塚肇 , 尾方成信 , 「エネルギー論に基づくアモルファス金属における fragility の検討」 , 第 18 回分子動力学シンポジウム , 東京 , 2012 年 5 月 (ポスター発表)
9. 宮崎成正 , 石井明男 , 君塚肇 , 尾方成信 , 「アモルファス金属における fragility の組成比依存性の検討」 , 2011 年度関西学生員卒業研究発表講演会 , 大阪 , 2012 年 3 月 (口頭発表)

## 受賞

1. 優秀論文賞，日本材料学会金属ガラス部門，2013年11月
2. MD部門若手奨励賞，日本材料学会分子動力学部門，2013年5月
3. 基礎工学研究科賞，大阪大学 基礎工学研究科，2013年3月
4. Best Presentation Award，日本機械学会関西支部，2012年3月