

# 原子モデリングによる金属ガラスの構造若返りの研究

Atomistic Modeling on Structural Rejuvenation of Metallic Glasses

**Keywords:** Relaxation state, Mechanical properties, Rejuvenation, Atomistic modeling, Metallic glasses

譯田 真人

Masato WAKEDA<sup>\*1</sup>

(\*1National Institute for Materials Science)

## 1. はじめに

金属ガラスは高強度、大きな弾性伸びなどの優れた力学特性をもつ<sup>1),2),3)</sup>。一方、常温では塑性伸びをほとんど示さず破壊する。破壊はせん断帯と呼ばれる変形が局所化した帯状領域の発生と進展によって生じることから、せん断帯の制御が金属ガラスの巨視的な塑性変形能を改善するための一つのポイントとなる。近年、構造若返り (rejuvenation)<sup>4)</sup>や緩和状態の傾斜制御<sup>5)</sup>などの金属ガラスの組織制御手法が提案されている。構造若返りは金属ガラスがより未緩和な状態になる現象であり、機械的および熱的プロセスで実現可能である<sup>4),6),7)</sup>。金属ガラスは不規則な原子スケール構造をもち、同じ温度・応力環境下でも異なる緩和状態を実現できる。構造若返り、およびこれが金属ガラスの原子スケール構造や力学特性に影響を及ぼすメカニズムは、金属ガラスの熱力学特性やアモルファス物質としての性質とも結びついており学術的にも興味深い。

図1に熱的プロセスによる金属ガラスの構造若返り、構造緩和、ナノ結晶相析出を模式的に示す。筆者らは金属ガラスの塑性変形能改善を大きな目的とし、金属ガラスの構造制御と変形機構に関する計算機シミュレーションを実施してきた。具体的には、熱的プロセスによる構造若返りの条件探索<sup>8)</sup>、熱と圧縮の応力を同時に負荷するプロセスによる構造若返りの提案<sup>9)</sup>、構造若返りとナノ結晶相析出を同時に実現する熱的プロセスの提案<sup>10)</sup>、緩和状態に影響を与える液体急冷時の温度域の解明<sup>11)</sup>、そして液体急冷過程における各温度域での緩和制御<sup>12)</sup>などである。ここでは金属ガラスの

塑性変形能の改善に向けた構造制御とそれが力学特性に及ぼす影響について、主に筆者らによる原子モデリング研究を紹介する。

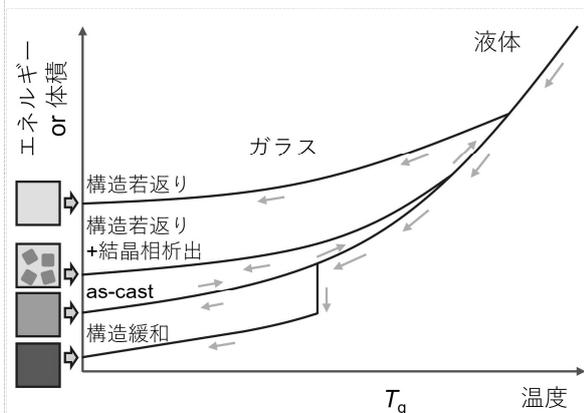


図1 熱的プロセスを用いた金属ガラスの構造制御（緩和状態と結晶相析出の制御）に関する模式図。

## 2. 変形・破壊機構

まず常温における金属ガラスの変形・破壊機構について説明する。金属ガラスは本質的にランダムな原子スケール構造をもち、結晶金属で見られる転位などとは異なる塑性変形の素過程となる。これまでに shear transformation zone などの局所的な変形領域の概念が提案されてきた<sup>1)</sup>。金属ガラスは巨視的には均一であるが、原子構造配置や原子間結合にナノスケールの不均一性をもち、これが局所的な変形に影響を及ぼす。さらにせん断帯が塑性伸び・破壊の重要な機構となる(図2参照)。アモルファス相では、結晶金属中の粒界のような変形伝播を強く阻害する要因は存在せず、また変形による硬化は通常起こらないことから、せん断帯の発生と進展が脆性的な破壊の要因となる。一方で塑性伸びを示す金属ガラスも報告されており、塑性伸び後の試験片には複数のせん断帯が発生・進展した様子が観察されている。このことから金属ガラスの常温での塑性伸びの実現には、せん断帯を複数発生させるとともに、発生したせん断帯での破壊を抑制することが重要になる。

なお微小スケールの金属ガラスの力学試験も行われており、せん断帯の進展による脆性的な破壊が生じず大きな塑性変形能が見られる場合がある。このことは金属ガラスの脆性的な破壊が試験片のスケールにも影響を受けることを示唆している。

前述の原子集団での局所的な変形，そしてその後起きるせん断帯の発生と進展のメカニズムについて実験による詳細な観察は容易ではない．また金属ガラスにおけるナノスケールの構造不均一性および緩和状態と，せん断帯の発生・進展との関係も今なお研究の対象である．一方，構造緩和が金属ガラスの塑性変形能に影響を及ぼすことは知られており，金属ガラスの緩和状態制御とそれによるせん断帯の発生・進展制御が金属ガラスの常温での脆性的な破壊強度を改善するうえで一つのアプローチとなる．

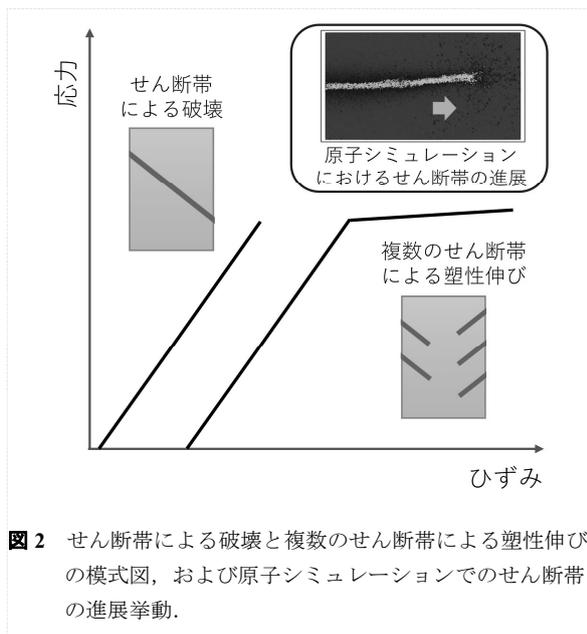


図2 セン断帯による破壊と複数のせん断帯による塑性伸びの模式図，および原子シミュレーションでのせん断帯の進展挙動．

### 3. 構造若返り

構造若返りは金属ガラスがより未緩和な状態になる現象である．筆者らは熱的構造若返りに注目して研究を実施してきた．熱的構造若返りは液体急冷により作製した金属ガラスを再度高温まで加熱し，液体急冷により作製したときよりも速く急冷することで実現される<sup>6)</sup>．構造緩和が進んだ金属ガラスも，構造若返りにより再び未緩和なアモルファス状態に戻すことが可能となる．

筆者らは原子間相互作用に基づき原子個々の運動をあつかう分子動力学法を用いて構造若返りが実現できる熱処理条件について系統的な評価を行った<sup>8)</sup>．ガラス転移温度 ( $T_g$ ) に対して，約  $1.1T_g$  以上の温度まで加熱，一定時間高温状態で保持した後，最初の液体急冷よりも速く冷却することで構造若返りが実現される．

このとき加熱温度，保持時間，最後の急冷速度が主な影響因子となる．熱的な構造若返りでは，金属ガラスを作製した液体急冷時の緩和履歴を一定程度消すために  $1.1T_g$  以上の加熱が必要となる．加熱・等温保持する温度が高くなるほど構造若返りの程度は大きくなるが，約  $1.3T_g$  以上加熱しても若返りの程度はそれ以上変化しない．加熱・等温保持後の冷却速度が速いほど若返りの程度は大きい．

筆者らは液体状態から急冷して金属ガラスを作製する過程で冷却速度を途中で変えた解析を系統的に実施した<sup>11)</sup>．これは計算機解析の冷却速度範囲において，冷却速度が作製後の緩和状態に影響を与える温度域を解明することを目的としている．液体急冷で作製された金属ガラスの緩和状態が冷却速度に強く依存することはよく知られているが，冷却速度が影響する具体的な温度域を実験で直接的に評価することは容易ではない．本原子論計算では，高温液体状態の冷却速度は緩和状態に影響せず，おおよそ  $1.3T_g$  以下の冷却速度が影響していた．これは前述の熱的構造若返りにおいて加熱・等温保持で若返りの程度が飽和する温度と一致している．さらに常温程度の低温域での冷却速度も緩和状態に大きな影響を及ぼさない．高温液体は原子がある程度自由に運動しているのに対して，過冷却液体では温度の低下とともに原子運動が遅く，すなわち緩和現象の時間スケールが長くなるため<sup>13)</sup>，冷却速度が緩和現象に影響を及ぼすようになる．一方，常温程度まで温度が低くなると，冷却速度の時間スケールに対して緩和現象の時間スケールが長くなるので，やはり冷却速度は緩和状態に影響を及ぼさない．このことから加熱・等温保持そして再急冷による熱的構造若返りは，金属ガラスの液体急冷過程で生じる緩和現象とその時間スケールを反映したものとなっている．

熱的構造若返りでは加熱によって一度，未緩和状態にする必要がある．金属ガラスの構造には原子間結合の強さなどにナノスケールの不均一性が存在し，それが熱的構造若返りに影響する可能性がある．図 3(a)(b) は金属ガラスモデルを加熱した際に局所変位が大きい領域 ( $G_L$ ) と小さい領域 ( $G_S$ ) に含まれていた短距離秩序構造の割合を調べたものである<sup>14)</sup>． $G_L$  と  $G_S$  は異なる短距離秩序構造の特徴をもっており，また図 3(c) のように個々の短距離秩序クラスターの局所変位もクラスターの構造的特徴と相関を示すことから，構造若返り時の加熱による構造励起は構造不均一性の影響を

受けている。

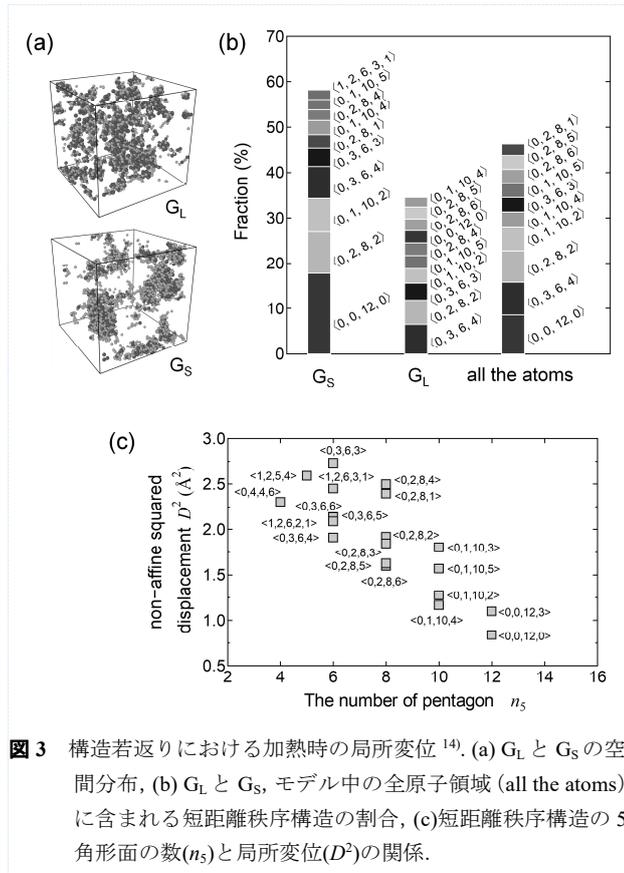


図3 構造若返りにおける加熱時の局所変位<sup>14)</sup>. (a)  $G_L$  と  $G_S$  の空間分布, (b)  $G_L$  と  $G_S$ , モデル中の全原子領域 (all the atoms) に含まれる短距離秩序構造の割合, (c)短距離秩序構造の5角形面の数( $n_5$ )と局所変位( $D^2$ )の関係。

熱的構造若返りでは、加熱・等温保持した後、最初の液体急冷よりも速い速度で冷却する必要がある。これは加熱により緩和履歴が一部・あるいは大部分消去された構造を、できるだけ緩和を抑制しながら冷却するためである。緩和を抑制することで構造若返りの程度を大きくする手法として、前述の構造若返りを実現する熱負荷と同時に、圧縮の応力を負荷するプロセスがシミュレーションで提案されている<sup>9)</sup>。この熱と圧縮の応力を同時に負荷したプロセスで構造若返りを実現した原子モデルでは短距離秩序構造が増加した。これは短距離秩序構造が充填率の高い原子配置をもつため圧縮の応力環境下でより安定化したためであると考えられるが、短距離秩序は構造緩和によって増加するという従来の理解とは異なる。このことは熱と圧縮の応力を同時に負荷することで、従来の熱的プロセスとは異なる構造や特性が実現される可能性を示唆している。

筆者らは  $T_g$  以上の加熱プロセスを用いているが、 $T_g$  以下の熱プロセスでも構造若返り可以实现できることが実験において報告されている<sup>15)</sup>。これは室温とそれよ

りも低温域との間の冷却と加熱を繰り返すプロセスであり、金属ガラス中に存在する不均一構造が構造若返りのメカニズムに関係しているとの報告がある。

過冷却液体とアモルファス固体では異なる温度で生じる複数の緩和現象が存在する。これらの緩和現象は、密度が高く自由エネルギーの低いガラス状態をもたらすが、短距離・中距離秩序構造、弾性特性、自由エネルギーに及ぼす影響の大きさが異なる可能性がある。筆者らは異なる温度域で起きる緩和現象を計算機モデルの中で個別に制御することを目的として、液体急冷途中での冷却速度を変化させる原子シミュレーションを実施した<sup>12)</sup>。液体急冷過程で緩和現象が進行した温度域が異なると、ポテンシャルエネルギーが同程度でも、短距離・中距離秩序構造の割合、弾性率、緩和挙動の温度依存性が異なる金属ガラスモデルが作製されており、より高度な緩和状態制御の可能性を示唆する結果である。

#### 4. 変形機構と力学特性への影響

実験では弾性率の低下など、構造若返りによる力学特性への影響が確認されている<sup>6)</sup>。筆者らは原子論計算から、構造若返りが金属ガラスのエンタルピーの増加、密度の低下、特徴的な短距離・中距離秩序構造の数密度変化をもたらすことを報告した<sup>8)</sup>。これらの変化は力学特性にも影響を及ぼし、実験報告と同様に構造若返りにより弾性定数は低下する。さらにせん断変形シミュレーションでは、構造若返りがより均一な塑性変形挙動を生じさせる。図4の(a)は構造緩和したモデル、(b), (c)は構造若返りしたモデルで(c)のほうが若返りの程度は大きい<sup>14)</sup>。構造若返りの程度に応じて、せん断変形において変形の局所化が相対的に抑制され、ひずみの最大値は小さくまた局所化領域の幅は小さくなっている。これは構造若返りによりモデル全体で塑性変形の素過程が生じる際のエネルギー障壁が低下し、より全体で変形するモードが選択されることで変形の局所化が抑制されたためだと考える。

前述の熱と圧縮の応力を同時に負荷するプロセスで構造若返りが生じた金属ガラスモデルにおいて、若返りで短距離秩序構造が増加していたが、構造若返りによって変形の局所化は抑制されより均一な変形が生じていた<sup>9)</sup>。このことは局所構造の安定性が、局所構造が形成される際の応力の影響を受ける可能性を示唆している。これらは金属ガラスにおける短距離秩序構

造, 局所変形, そしてせん断帯発生の支配因子の関係の理解を深める知見である。

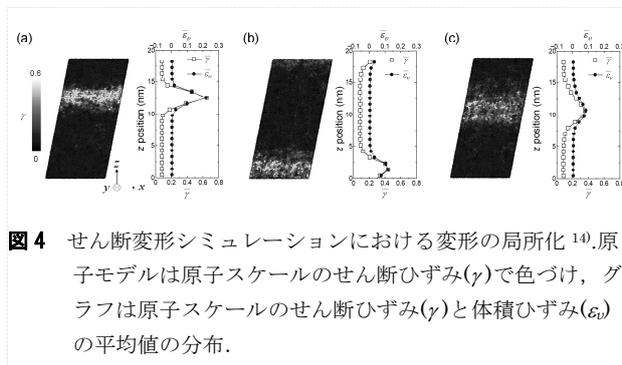


図4 せん断変形シミュレーションにおける変形の局所化<sup>14)</sup>. 原子モデルは原子スケールのせん断ひずみ( $\gamma$ )で色づけ, グラフは原子スケールのせん断ひずみ( $\gamma$ )と体積ひずみ( $\epsilon_v$ )の平均値の分布。

近年, 構造若返りとナノ結晶析出を同時に実現する熱的プロセスについても計算機シミュレーションで報告されている<sup>10)</sup>. 実験では以前より, 熱処理によりナノ結晶相が分散した金属ガラスの作製が報告されている. 一方で  $T_g$  以下の熱処理では, ガラス相の構造緩和が進む可能性がある. 構造若返りとナノ結晶析出を同時に実現する熱的プロセスは, ガラス相の緩和状態とナノ結晶相を一つの熱処理で同時に実現する構造制御手法としての意義をもつ. 変形シミュレーションでは, 熱的構造若返りおよび分散されたナノ結晶が変形の局所化を抑制する影響をもつことから, 両者を同時に実現することは金属ガラスの塑性変形挙動を制御する一つの有効なアプローチになると考える.

さらに金属ガラスの高度な構造と塑性変形能の制御手法として, 緩和状態の傾斜制御による塑性変形能の改善が実験で実現されている<sup>5)</sup>. これは一つの試験片の両側に冷却速度に差をつけることで, 試験片内で緩和状態の傾斜を生じさせるアプローチである. この緩和状態の傾斜制御によって常温での塑性伸びが生じ, 試験後には複数のせん断帯の進展・停止した跡が観察されている. 緩和状態の傾斜制御による塑性変形能の実現は, 空間的に一様な構造制御から, 空間傾斜・分布まで考慮した制御の有効性を示しており, 金属ガラスの緩和制御, 構造制御に対して新たな展開の方向性を示唆するものである.

## 5. まとめ

ここでは塑性変形能改善に向けたアプローチとして, 金属ガラスの緩和状態制御や構造制御, そしてこれらが変形挙動と力学特性に及ぼす影響に関して, 原子モデリングによる研究を主に紹介した. これらの研究は,

実用的な意義とともに, アモルファス固体の熱力学的特性, 過冷却液体・アモルファス固体で起きる緩和現象, 塑性変形の素過程, せん断帯の発生・進展に対する理解を深める学術的意義をもつ. ここで紹介した金属ガラスに関する研究が, 読者の皆様の参考になれば幸いである.

謝辞 本研究は多くの共同研究者のご協力, ご助言にもと実施したものです. また本研究の一部は NIMS の材料数値シミュレータを利用して実施されました.

## 文献

- 1) C.A. Schuh, T.C. Hufnagel and U. Ramamurty, *Acta Mater.*, **55**, pp. 4067-4109 (2007).
- 2) M.M. Trexler and N.N. Thadhani, *Prog. Mater. Sci.*, **55**, pp. 759-839 (2010).
- 3) A.L. Greer, M.B. Costa and O.S. Houghton, *MRS Bulletin*, **48**, pp. 1054-1061 (2023).
- 4) Y. Sun, A. Concustell and A.L. Greer, *Nat. Rev. Mater.*, **1**, 16039 (2016).
- 5) W. Ryu, R. Yamada and J. Saida, *NPG Asia Mater.*, **12**, 52 (2020).
- 6) J. Saida, R. Yamada and M. Wakeda, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 221910 (2013).
- 7) F. Meng, K. Tsuchiya, S. II and Y. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 121914 (2012).
- 8) M. Wakeda, J. Saida, J. Li and S. Ogata, *Sci. Rep.*, **5**, 10545 (2015).
- 9) N. Miyazaki, M. Wakeda, Y.J. Wang and S. Ogata, *npj Comput. Mater.*, **2**, 16013 (2016).
- 10) M. Wakeda, J. Saida and T. Ichitsubo, *Philos. Mag.*, **102**, pp. 1209-1230 (2022).
- 11) M. Wakeda and J. Saida, *Comput. Mater. Sci.*, **218**, 111930 (2023).
- 12) M. Wakeda and J. Saida, *Intermetallics*, **164**, 108101 (2024).
- 13) M. Wakeda and T. Ichitsubo, *NPG Asia Mater.*, **15**, 46 (2023).
- 14) M. Wakeda and J. Saida, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **20**, pp. 632-642 (2019).
- 15) S.V. Ketov, Y.H. Sun, S. Nachum, Z. Lu, A. Checchi, A.R. Beraldin, H.Y. Bai, W.H. Wang, D.V. Louzguine-Luzgin, M.A. Carpenter and A.L. Greer, *Nature*, **524**, pp.200-203 (2015).

## 筆者紹介

譯田 真人 (わけだ まさと)

略歴 2009年 大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了, 2009年 岩手大学工学部 助教, 2012年 大阪大学基礎工学部 助教, 2017年 物質・材料研究機構 主任研究員, 2024年~現在 物質・材料研究機構 主幹研究員

専門分野 計算材料力学

主に結晶金属・アモルファス金属の材料組織と強度発現機構に関する原子シミュレーションに従事している。

## 顔写真

[連絡先] 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1  
国立研究開発法人 物質・材料研究機構 構造材料研究センター  
E-mail: WAKEDA.Masato@nims.go.jp