

平田秋彦研究室

金属ガラスの構造緩和における原子クラスターの動的挙動

[緒 言]

金属ガラスは1960年に初めて作製されて以来、さまざまな合金系でその形成が報告されてきた。たとえば、Zr系金属ガラスは、結晶性のZr合金よりも高い引張破断強度や曲げ強度を示すことが知られている。金属ガラスの特性を理解するため、原子レベルでの局所構造が実験的および理論的アプローチの両面から広く研究されてきた。初期の研究では、Bernalによって、剛体球が高密度に詰め込まれつつランダム性を保つDRP (Dense Random Packing) モデルが提案された。特に、12個の歪んだ四面体から成る13原子クラスターは、正20面体構造を形成できる。このような非結晶性の回転対称性をもつ正20面体構造は、金属-金属型の金属ガラスにおいて形成されやすい短距離秩序(SRO) 構造とされている。一方、金属-半金属型の金属ガラスでは、小さな配位数をもつプリズム型の局所構造が支配的であることが多い。

近年、サイズの異なる原子から成る2元合金系において、溶質中心のSROクラスターが重なりあって中距離秩序(MRO) 構造を形成するという新たなパッキングスキームがMiracleにより提案された。また、Shengらは、Voronoi多面体解析によって特徴付けられた準等価なSROクラスターが、面・辺・頂点の共有によってMRO構造を形成すると報告している(図1(c)を参照)。さらに我々は、ナノビーム電子回折を用いた実験により、局所的に観察される回折斑点が原子クラスターおよびその接続に起因することを示し、金属ガラス中にSROおよびMRO構造が存在することを直接示している。

上述した金属ガラスの静的構造に加えて、原子クラスターとその接続が関係する動的現象を理解することも重要である。中でも重要な構造緩和と呼ばれる現象は、ガラス物質に広く存在する一般的な動的現象とされており、液体のガラス化過程において生じる。過冷却領域では、 α 緩和はエネルギー・ランドスケープの広い谷(メガバースン)を超える遷移を伴い、その中の細かい局所極小の部分には複数の β 緩和が含まれている。ガラス転移温度(T_g)以下では α 緩和は支配的でなくなり、 β 緩和のみが残ることが知られている。上述したBernalモデルの緩和に関する研究において、Barkerらは、局所体積の再分配が起こること、さらに緩和中にVoronoi多面体の五角面の頻度が増加することを報告している。正20面体クラスターを構成する原子は動きにくく、ポテンシャルエネルギー障壁を越えることができないため、このようなクラスターは緩和を遅延させる可能性がある。しかし、構造解析によって得られた多様な原子クラスターが緩和過程でどのように動的にふるまうかについては未解明の点が多く残されている。たとえ

ば、Voronoi多面体解析によって特徴付けられる原子クラスターが異なる種類の緩和過程でどのような役割を果たすのかは、明らかにされていない。

本研究では、ガラス形成能を持つZr-Pt合金が、ガラス状態では正20面体クラスターが存在することがナノビーム電子回折により示されていることから、 $Zr_{80}Pt_{20}$ 合金の原子クラスターの動的挙動に着目した。 $Zr_{80}Pt_{20}$ 合金において低温側の300 Kおよび比較的高温の900 Kでの緩和過程に、正20面体を含むさまざまなVoronoi原子クラスターに関する構造変化を調べることを目的とする。特に、分子動力学シミュレーションを用いて、原子クラスターが同一のVoronoi多面体インデックスを維持する時間に注目した[1]。

[計算方法]

分子動力学(MD) 計算は、LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) を用い、時間刻みを1フェムト秒(1 fs)として実施した。系は三次元周期境界条件下で立方体のセル中に32,000個の原子(Zr: 25,600個、

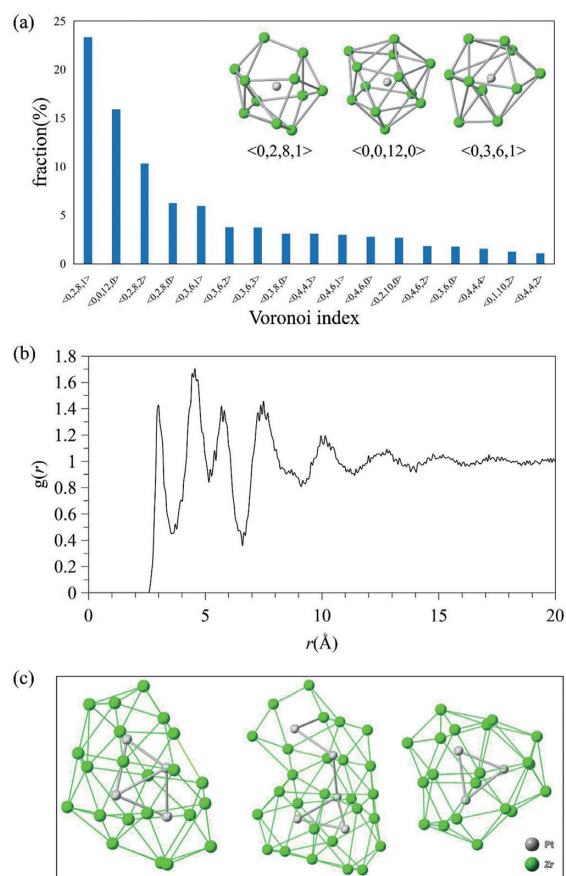


図1. $Zr_{80}Pt_{20}$ ガラス構造(300 K)の解析。(a) ボロノイ多面体解析, (b) Pt-Pt部分2体分布関数, (c) 複数の20面体クラスターにより構成される中距離秩序構造[1]。

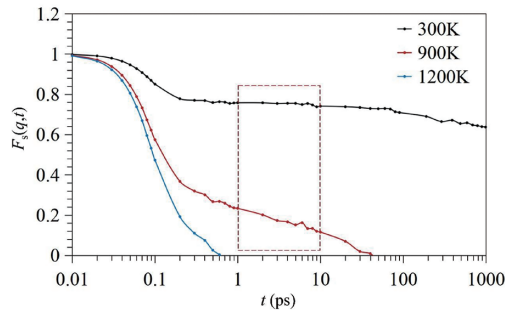


図2. 1200, 900, および300 Kにおいて等温緩和を行った際の自己中間散乱関数 (ISF) [1].

Pt: 6,400個) を含んでいる。原子間相互作用は埋め込み原子法 (EAM) ポテンシャルにより計算された。初期状態として面心立方 (fcc) 構造を設定し、3000 Kにおいて50,000ステップ (50 ps) 保持し、液体の平衡状態を得た。この液体状態をそれぞれ1200, 900, および300 Kまで、 1.0×10^{13} K/sの冷却速度で冷却した後、各温度で100万ステップ (1.0 ns) の等温緩和を行った。ガラス転移温度 (T_g) は、液体からの冷却中に体積変化率をモニターすることで約1100 Kと推定した。

構造の静的特性の解析には、構造因子および部分2体分布関数 (PDF) を使用した。また、動的挙動を把握するために、自己中間散乱関数 (ISF) も算出した。Voronoi多面体解析により、原子クラスターの動的変化を解析し、特定のVoronoiインデックスを持つ原子クラスターにIDを与えて追跡した。1000ステップ (1 ps) ごとに、元の構造を保持している原子クラスターの割合を計算した。Voronoi多面体は、各サンプリング点の直前1000ステップの平均原子位置に基づいて算出した。また、それぞれのクラスターが元の構造を10%まで維持する時間も求め、構造の持続性を検討した。

[結果および考察]

300 Kで冷却後のガラス状態の静的構造をまず検討した (図1)。Voronoi多面体解析によると、 $\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$, $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$, $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ など、正20面体または類似構造が支配的であることがわかった。 $\langle 0, 2, 8, 0 \rangle$ や $\langle 0, 3, 6, 1 \rangle$ といった小さな配位数 (10配位) の構造も存在した。中心原子がPtであることから、Pt-Ptの部分PDFを計算したところ、約5 Å付近の第2ピークが分裂しており、ガラス構造の特徴を示していた。また、 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ の正20面体は、 $\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$ と並んで顕著であり、32.9%がMROに関与していた。

図2に示すように、1200, 900, 300 Kでの等温緩和におけるISF解析では、保持温度による明確な違いが見られた。1200 KではISFは急激に0に減少し、液体的挙動を示したが、300 Kでは初期の減衰後にプラトー (平らな部分) が現れ、ガラス的挙動を示した。また、900 Kはその中間の特徴を持っていた。4種類のPt中心Voronoiクラスター ($\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$, $\langle 0, 2, 8, 0 \rangle$, $\langle 0, 3, 6, 1 \rangle$, $\langle 0, 4, 4, 3 \rangle$) について、それぞれが元の構造を保持する割合の変化を1~10 psの間で追

跡した。その結果、全体的な構造は変化しないが、個々のクラスターの持続性には顕著な差があり、特に五角形面を多く含むクラスターは構造を長く保持する傾向を示し、正20面体は最も構造を維持していた。これら4種類の原子クラスターの構造持続性を図3に示す。持続する構造の割合は、時間に対してべき乗則を示すことが明らかとなった。特に低温側である300 Kにおいては、その傾向が顕著であった。また、300 Kでは異なる時間スケール (1 psと100 ps) であっても、構造持続性がべき乗則に従うことから、短時間の構造安定性が長時間スケールにも影響を与えている可能性がある。特にこれら低温側における知見は、 β 緩和の前駆現象や金属ガラスの動的安定性の理解に寄与すると思われる。

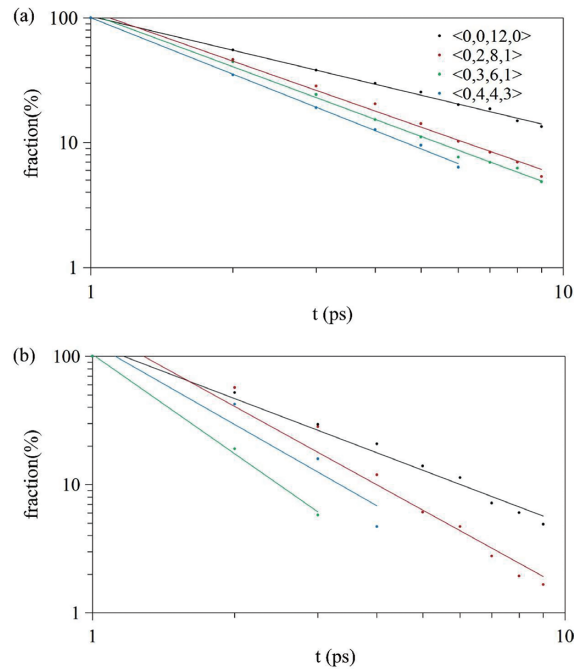


図3. (a) 300 Kおよび (b) 900 Kにおける4種類の原子クラスター構造の持続性[1].

[結 言]

本研究では、 $Zr_{80}Pt_{20}$ 金属ガラスにおける原子クラスターの動的挙動を、300 Kと900 Kでの等温緩和中にVoronoi多面体の持続性を調べることで解析した。300 Kでは構造の変化がべき乗則に従って進行し、強いケージ効果が影響していると考えられる。一方、900 Kでは非正20面体クラスターの挙動がべき乗則からわずかに逸脱し、ケージが崩れている可能性が考えられる。また、300 Kにおいて異なる時間スケールでもべき乗則が見られ、異なる時間分解能で見たときの原子クラスターの変化が互いに類似していることを見出した。つまり、原子クラスターの動的挙動に関する自己相似性の存在が示唆された。結果の詳細に関しては文献[1]を参照。

[参考文献]

- [1] S. Y. Zha and A. Hirata, J. Non-cryst. Solids 657, 123509 (2025).

著書・論文

S. Y. Zha and A. Hirata Dynamic behavior of atomic clusters during structural relaxation in metallic glasses J. Non-cryst. Solids 657, 123509 (2025).
A. Hirata, S. Sato, M. Shiga, Y. Onodera, K. Kimoto and S. Kohara Direct observation of the atomic density fluctuation originating from the first sharp diffraction peak in SiO ₂ glass NPG Asia Mater. 16, 25 (2024).
A. Hirata, S. Tokuda, C. Nakajima, and S. Y. Zha Local structural modelling and local pair distribution function analysis for Zr-Pt metallic glass Sci. Rep. 14, 13322 (2024).
S. Kudo and A. Hirata Atomic Environment of Pt in Quasicrystal-Forming Zr ₇₀ Cu ₂₉ Pt ₁ Metallic Glass Mater. Trans. 65, 723-727 (2024).
S. Kohara, S. Sato, M. Shiga, Y. Onodera, H. Masai, T. Wakiyama, A. Masuno, A. Hirata, N. Kitamura, Y. Idemoto, K. Kimura, K. Hayashi Unravelling the density-driven modification of the topology generated by the interconnection of SiO ₄ tetrahedra in silica polymorphs J. Ceram. Soc. Japan 132, 653-662 (2024).
荻谷泰斗, 古根村 亮, 山崎陽菜, 佐藤圭浩, 気谷 卓, 川路 均, 平田秋彦, 宗像文男 セラミックファイラー凝集体がポリフッ化ビニリデン複合材料の熱伝導性および誘電特性に与える影響 J. Soc. Inorg. Mater. Jpn. 31, 183 (2024).
平田秋彦 オングストロームビーム電子回折法によるシリカガラスにおける密度ゆらぎの直接観察 NEW GLASS 39, 18-21 (2024).

講演・発表

Zr ₈₀ Pt ₂₀ 合金の等温緩和過程における原子クラスターの動的挙動 粉体粉末冶金協会 2024年度春季 第133回講演大会, 東京, 2024. 5. 23 (一般)
Zr ₈₀ Pt ₂₀ 合金の等温緩和過程における原子クラスターの動的挙動 日本金属学会 2024年秋期 第175回講演大会, 大阪, 2024. 9. 19 (一般)
Zr ₈₀ Pt ₂₀ 金属ガラスの冷却過程における中距離秩序構造の形成 日本金属学会 2025年春期 第176回講演大会, 東京, 2025. 3. 10 (一般)
Cu-Zr金属ガラスにおける原子クラスターのトポロジ的秩序 日本金属学会 2024年秋期 第175回講演大会, 大阪, 2024. 9. 18 (一般)
Cu ₆₄ Zr ₃₆ 金属ガラスにおける原子クラスターのトポロジ的秩序 日本金属学会 2025年春期 第176回講演大会, 東京, 2025. 3. 9 (一般)
Zn-Au-Yb合金に存在する近似結晶の密度波モデルによる解析 日本金属学会 2024年秋期 第175回講演大会, 大阪, 2024. 9. 18 (一般)
密度波モデルによる近似結晶の解析 日本金属学会 2025年春期 第176回講演大会, 東京, 2025. 3. 10 (一般)
準結晶形成合金 Zn-Scにおける液体構造の静的・動的特徴 日本金属学会 2024年秋期 第175回講演大会, 大阪, 2024. 9. 18 (一般)
Al-Co-Ni合金におけるプリズム型金属間化合物の結晶学的相関 日本金属学会 2024年秋期 第175回講演大会, 大阪, 2024. 9. 18 (一般)
Al ₈₀ Ni ₂₀ 液体における短距離秩序構造の幾何学的特徴 日本金属学会 2024年秋期 第175回講演大会, 大阪, 2024. 9. 18 (一般)
密度波モデルによる三次元準結晶の解析 日本金属学会 2024年秋期 第175回講演大会, 大阪, 2024. 9. 18 (一般)
透過型電子顕微鏡を用いたアモルファス Geの局所構造観察 日本金属学会 2025年春期 第176回講演大会, 東京, 2025. 3. 8 (一般)
逆モンテカルロ法による液体FeおよびCuの構造モデリングの検討 日本金属学会 2025年春期 第176回講演大会, 東京, 2025. 3. 8 (一般)

オンゲストロームビーム電子回折による非晶質物質の構造解析
日本学術振興会 R025先進薄膜表面機能創成委員会 第21回研究会, 京都, 2024. 10. 23 (招待)

オンゲストロームビーム電子回折による非晶質材料の局所構造解析
不規則系機能性材料研究会, 名古屋, 2024. 10. 30 (招待)

オンゲストロームビーム電子回折による非晶質材料の局所構造解析
ガラスに関連する分野の最先端研究, 千葉, 2024. 11. 1 (招待)