金属ガラスの熱的構造若返り†

才田 淳治* 山田 類* 譯田真人**

Thermal Rejuvenation in Metallic Glasses

by

Junji SAIDA*, Rui YAMADA* and Masato WAKEDA**

It is found that metallic glasses can be rejuvenated by a thermal process using experimental and simulation methods. We have reported that an increase in the potential energy, decrease in the density, and change in the local structure as well as mechanical softening were observed after the thermal rejuvenation. We proposed two parameters in the annealing condition of T_a/T_g and V_c/V_i to evaluate the rejuvenation behavior. A rejuvenation map was actually constructed using these two parameters. It is important to satisfy the condition of $T_a/T_g \geq 1.2$ during annealing because of the resetting the thermal history of metallic glasses over $1.2T_g$ for rejuvenation. The glassy structure changes into a more disordered state by rejuvenation, resulting in the disappearance of icosahedral short-range order (SRO). We also investigated that the rejuvenation occurs partially in a $Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{30}$ bulk metallic glass (BMG) when it is annealed at $T_a/T_g \sim 1.07$ followed by rapid cooling. This phenomenon probably originates from disordering in the weakly bonded (loosely packed) region in the heterogeneous local structure model. Such the thermal rejuvenation provides a novel approach for improving the mechanical properties of metallic glasses by controlling their intrinsic glassy structure.

Key words:

Metallic glass, Rejuvenation, Relaxation, Local structure, Thermal annealing, Mechanical properties

1 緒 言

アモルファス、金属ガラスといった金属系ランダム原子配列をもつ材料は、これまで人類が長い間用いてきた規則原子配列をもった結晶構造材料にはない、高い破断強度・硬度および低ヤング率を兼ね備え、高耐食性や軟磁気特性等、優れた特性を有することが知られている¹⁾。これまで、上記のランダム原子配列材料は、結晶のような規則原子配列の定義ができないため、一括りで「ランダム配列」という表現でしかとらえられてこなかった。しかし、Fig.1 に示す模式図のように、速い冷却速度と遅い冷却速度で作製したガラス（ランダム原子配列）材料ではその原子配列の乱雑さに違いがある。前者はより乱雑（大きな体積をもった未緩和）な状態にあり、後者は比較的規則化が進んだ（緩和した）状態にある。理論的には、図の低温（室温）側の線を高温側（図の右側）に外挿して、液体の体積変化直線との交点に対応する温度を仮想温度(Fictive Temperature, T_f)と呼び、その温度が高いほど高温の液体状態を凍結した、より不規則な構造を持っているとされている。(Fig.1 では、大きな冷却速度の仮想温度($T_{f, fast}$)は小さい冷却速度のそれ($T_{f, slow}$)よりも高い仮想温度を示す。しかし、実験的にこの仮想温度を測定（決定）することはきわめて困難である。)

一方著者らは、固体状態の金属ガラスでは、緩和状態によって例えば熱処理で生成するナノ組織形成²⁾や室温での機械的特性³⁾に大きな違いを生じることを報告して

いる。従って、緩和状態を考えることはランダム原子配列材料を研究、そして工業的に応用するのにあたって非常に重要である。逆に考えれば、ランダム原子配列構造を「制御」することによって、特異なナノ組織の形成や種々の新規物性を発現できる可能性があることを示している。

Fig.1 Schematic illustration of glassy structure with cooling rate

例えば、機械的特性で考えてみると、金属ガラスは局所的な原子群が融解することによって起こる粘性流動の進展（これを「せん断帯」という）という変形機構のため、延性（塑性変形性）に乏しいという欠点もあり、

† 原稿受理 平成 30 年 8 月 9 日 Received Aug. 9, 2018 ©2019 The Society of Materials Science, Japan

* 東北大学 学際科学フロンティア研究所 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻

Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences (FRIS), Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980-8578.

** 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 〒305-0047 つくば市千現

National Institute for Materials Science (NIMS), Sengen, Tsukuba, 305-0047.

現在この改善が大きな研究課題になっている。未緩和なガラス状態では自由体積という原子間の空隙がより多く存在し、それらがせん断帯の起点となって互いにその進行を阻害することによって、大きな変形能が発現すると考えられている。実際に、未緩和ガラス合金の方が室温での塑性変形に優れることも明らかとなっている³⁾。

これまで本分野においては、緩和状態は制御不能なものであり、一旦金属ガラスが緩和してしまうと、再度溶解した後、急冷すること以外に戻すことは不可能であるとされてきた。しかしながら、近年本解説にある回復熱処理、液体窒素温度への繰り返し冷却^{4),5)}、強ひずみ加工等⁶⁾⁻⁸⁾によって、比較的簡便に緩和状態を未緩和状態に遷移させることができるという報告がなされてきた。このように、一旦緩和状態にあるアモルファス・金属ガラスを未緩和状態に戻すことを構造若返り(Rejuvenation)とよび、最近の本分野の大きなトピックスとなっている。

本解説では、主にガラス合金を対象に、ガラス遷移温度付近の比較的低温での熱処理および冷却による構造若返り現象を解説し、“原子レベルでの不規則構造の評価・制御による新材料・新機能創成”という新機軸を提案することを目的とする。

2 緩和状態の決定因子と熱的構造若返りの考え方

金属ガラスにおける緩和状態の解析は、本材料が発見されて以降、精力的に行われてきた⁹⁾。その結果、(1)作製まま(すなわち急冷まま)の材料には多量の自由体積が含まれており、また原子配列もより乱雑になっている。(2)これらを加熱することで、自由体積の消滅(密度上昇)、原子配列の局所的な規則化が進展し、構造緩和と呼ばれる不可逆な微小発熱反応を生じる。(3)さらに加熱することでガラス遷移現象を発現し、過冷却液体状態になって自由体積の再導入と原子配列の不規則化が進展することが明らかとなってきた¹⁰⁾。Fig.1に示したように、緩和状態は、融体から冷却された時の速度によって決定されることがわかっているが、実際の金属ガラスでは、どの時点の冷却速度が緩和状態を決定するのか、わかっていなかった。著者らは、金属ガラス作製に用いられる銅鋳型鋳造法において、雰囲気を変えることでガラス遷移温度(T_g)の1.2~1.3 倍の低温域の過冷却液体の冷却速度を変えることに成功した¹¹⁾。こうして作製された金属ガラスを調べてみると、上記の温度域での冷却速度と緩和状態に強い相関があることを見いだした¹²⁾。一方、融点直下の冷却速度との相関は認められなかった。このことから、金属ガラスの緩和状態は、過冷却液体状態の比較的低温域の冷却速度によって決定されると結論することができた。

このような知見に基づけば、室温での緩和状態は上記の温度域まで加熱することで、完全にリセットされることが期待される。そしてそこから室温まで冷却される際の速度に応じて、新たなガラス構造(緩和状態)が導入されることが期待される。つまり、室温で緩和したガラス構造であっても、一旦ガラス遷移温度直上まで加熱後、急冷

することで未緩和な状態に戻せることを意味しており、上述した構造若返りが可能であることを示唆するものである。

3 熱的構造若返り現象^{13),14)}

上記のような考察をもとに、実際の金属ガラス試料において構造若返りが可能かどうかを検討してみることとする。その前提として、緩和状態を評価する方法について述べる。既述したように、緩和状態に対応する原子配列の乱雑さを示す尺度として仮想温度があげられるが、これは多くの場合、理論的解釈で用いられるもので、実際のガラス合金について実験的に決定することは難しい。このため、実験では、求めようとするガラス合金の比熱曲線と、そのガラス合金が完全緩和した状態(通常ガラス遷移温度まで昇温して徐冷した状態)の比熱曲線の差を積分したエネルギー量を構造緩和量(Enthalpy of relaxation, ΔH_{relax})と呼び、この数値によって緩和状態を評価する。

すなわち、構造緩和量は以下の式に示すように、室温(RT)からガラス遷移温度(T_g)まで2回の比熱を測定し、1回目($C_{p,q}$)と2回目($C_{p,s}$)の差の積分で与えられ、その値が大きいほど未緩和なガラスと評価される。

$$\Delta H_{\text{relax}} = \int_{RT}^{T_g} \Delta C_p (= C_{p,s} - C_{p,q}) dT$$

銅鋳型鋳造法を用いて作製した直径 3 mm、長さ 50 mm の $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ の円柱状金属ガラス試料を、厚さ 0.5 mm に切り出してディスクを用意した。円柱状金属ガラス試料では、切り出す部位によって冷却速度が異なるため、これらのディスク試料は種々の緩和状態を有している。これらの試料を一旦ガラス遷移温度(685 K)まで加熱し、120 s 保持して、完全緩和に近い状態を達成させ、試料間の構造状態を統一する。なお、この緩和熱処理(Relaxation annealing)での昇温、および降温速度は 0.17 K/s とした。

Fig.2 Annealing condition of thermal rejuvenation¹⁴⁾

それらの試料を 735 K まで再び加熱し、同じく 120 s 保持した後、0.33~4.4 K/s の冷却速度(ガラス遷移温度付近での速度で計測)で室温まで冷却した。この過程を回復熱処理(Recovery annealing)と呼ぶ。これら一連の熱処理は、温度制御が正確な入力補償型示差走査熱分析装置(Perkin-Elmer Pyris Diamond)を用いて行った。この熱処理過程を Fig.2 にまとめて示す。ここで重要なパラメータとして、回復熱処理時の温度(T_a)をガラス遷移温度で規格化した

温度(T_g/T_g)と、回復熱処理と緩和熱処理時の冷却速度の比(V_c/V_i)を設定した。

Fig.3 は銅鋳型鋳造法で作製した試料(as-cast)を緩和(685 K($=T_g$)-120 s, Cooling rate=0.17 K/s)させ(Relaxed), それをさらに 735 K($=T_g+50$ K)-120 s の熱処理後, $V_c/V_i=10$ および 25.9 で冷却した試料(Recovered)の比熱曲線を示している。緩和した試料の比熱曲線は、完全緩和された2回目の測定($C_{p,s}$)の曲線とほぼ一致し、構造緩和量は非常に小さい。しかしながら、この緩和材を熱処理した試料(Recovered)の比熱曲線は、緩和材よりも下方に位置しており、明らかに大きな構造緩和量を示す。このことは、回復熱処理によって未緩和状態に回復したことを示すものである。また V_c/V_i が大きいほど、比熱曲線は下方に位置していて、より構造若返りが進んでいることを示している。

Fig.3 Specific heat curves of relaxed and rejuvenated metallic glass¹⁴⁾

Fig.4 は熱処理後の冷却速度(V_c)と構造緩和量の関係を示している。なお図中には、as-cast および Relaxed 材も示している。本図からわかるように、一旦緩和した試料であっても、その後の回復熱処理と大きな冷却速度を確保することによって Relaxed 材よりも構造緩和量が回復し、未緩和な状態に戻すことができることが明らかとなった。本実験では、as-cast 材を基準にして、最大 46% の構造緩和量が回復することがわかった。すなわち、当初の予想どおり、上記の回復熱処理によって構造若返りが起きることが示された。

Fig.4 Enthalpy of relaxation and degree of recovery by thermal rejuvenation¹⁴⁾

4 熱的構造若返りにもなる特性変化

第3章で示したような緩和状態変化は、同時に種々の特性の変化となって現れる。もっとも予測できる特性としては密度変化が考えられる。緩和現象は、自由体積の消滅と原子の局所的配列の規則化であることを考慮すれば、緩和—構造若返りは直接材料の密度の変化となって現れるはずである。Fig.5 は as-cast, Relaxed および回復熱処理($V_c/V_i=25.9$)試料(Recovered)の密度変化を示している。as-cast 試料は大きな冷却速度に起因した乱雑なガラス構造のため、多量の自由体積を含有し、低い密度になっている。Relaxed 試料では、このような過剰な自由体積が消滅し、密度の増大が認められる。一方, Recovered 試料では再度密度が低下し、新たな自由体積が導入されたことを示している。このような変化は機械的性質にも表れている。Fig.6 はナノインデンテーション法によって測定したヤング率と回復熱処理後の冷却速度(V_c/V_i)をプロットしたものである。参考として, Relaxed 材のデータも示している。Relaxed 材では原子間空隙が少なく、変形がより困難になった結果、ヤング率の増大が認められる。しかしながら、回復熱処理材においては、冷却速度の増大によって、より未緩和状態に若返りを行うことで自由体積が再導入され、変形に対する抵抗が小さくなってヤング率が低下する。このような傾向はビッカース硬度^{13),14)}や圧縮試験¹⁵⁾においても発現している。

Fig.5 Change in density of as-cast, relaxed and rejuvenated metallic glass¹⁴⁾

Fig.6 Change in Young's modulus of relaxed and rejuvenated metallic glass¹⁴⁾

5 シミュレーションによる熱的構造若返りの検証

以上示したように、構造若返り現象は熱力学的評価だけでなく、力学特性においても大きな変化をもたらすことが明らかとなった。このような現象をより深く理解するにはシミュレーションが有力なツールとなる。Lenard-Jones ポテンシャルモデルを用いて $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 2元系金属ガラスの構造若返り過程を分子動力学シミュレーションによってモデル化した。この際、モデル原子数は30,000、時間ステップは1 fsとした。シミュレーションでは、液体状態から 10^{12} K/s (V_i) によって冷却してガラス合金を作製した後、 10^{13} K/s で種々の温度 T_a まで加熱して2000 ps 保持した後、 V_c ($10^{12}\sim 10^{13}$ K/s) の冷却速度で冷却して構造若返り熱処理を行った。その後のガラス固体のエネルギー状態の変化を調べることで緩和状態を評価した。Fig.7 は構造若返り処理したガラスのポテンシャルエネルギー変化を示したものである。横軸は回復熱処理後の冷却速度で、最初に作製した際の冷却速度 (10^{12} K/s) で規格化 (V_c/V_i) しており、縦軸も同様に、最初に作製した試料のポテンシャルエネルギーで規格化している。

Fig.7 Change in potential energy of $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ metallic glass by thermal rejuvenation

従って、正のエネルギー変化を示す場合、よりエネルギー的に非平衡状態となって構造若返りが起きていることを示している。本図では熱処理温度を変えている（ガラス遷移温度で規格化）が、高い熱処理温度ほど、また冷却速度 (V_c/V_i) が大きいほど構造若返りが起きていることがわかる。このことは、シミュレーションによっても構造若返り現象をモデル化できていることを示す結果である。同様の結果は、他の組成においても確認されている^{14),16)}。

ではその際、構造的にどのようなことが起きているのであろうか？ Fig.8 は種々の熱処理温度による構造若返り処理後のガラス中に含まれる二十面体局所原子配列 (Icosahedral short-range order (SRO)) の数を、数学的多面体解析によって調べたものである。ここで二十面体は、ガラス構造を評価する際に、その構造安定性と密接に関連する多面体として知られるものである¹⁷⁾。図では、いずれの冷却速度においても、ガラス遷移温度までの加熱においては、ほぼ単調に二十面体局所構造の数は増大して

いる。この一連の過程は構造緩和によるもので、既述したように、自由体積の減少とともに起こる原子の局所的な規則化によってもたらされた結果である。一方、ガラス遷移温度以上まで加熱した場合、図では $V_c/V_i=0.1\sim 10$ の範囲で冷却速度を変えて示しているが、構造若返りが顕著に起きている材料（例えば $V_c/V_i=10$ で $T_a/T_g=1.5$ ）では、二十面体の数が大きく減少していることがわかる。逆に、冷却速度の小さな条件では、構造緩和によって増大した二十面体局所構造がほぼ維持されていることもわかる。これらのことから、構造若返りはガラスの局所構造の変化とも密接に相関する現象であって、規則化（緩和）によって生成した高密度局所構造の消滅をもたらすことが明らかとなった。

Fig.8 Change in the number of icosahedral-like SRO in $\text{C}_{50}\text{Zr}_{50}$ metallic glass by thermal rejuvenation

6 熱的構造若返りを起こす条件

構造若返り現象においては、回復熱処理における冷却速度比 (V_c/V_i) と熱処理温度の比 (T_a/T_g) が重要であることを考察した。Fig.9 は、種々の合金系における構造若返りを起こす条件について、上記の2つのパラメータを用いて整理した構造若返りマップ (Rejuvenation map) を示したものである。なお、本図は実験およびシミュレーションの結果を合わせて図示している。図の右上部分が構造若返り (Rejuvenation) を起こす領域である（逆に左下部分が、緩和 (Relaxation) が進行する領域）。この図から、緩和と構造若返りがどのような条件で進行するのかが明らかである。大きな冷却速度と高い熱処理温度が若返りに適しているが、例えば、 $V_c/V_i > 1$, $T_a/T_g > 1.2$ が両者の現象を分ける一つの目安である。ただ分子動力学シミュレーションでは、ある種理想的な高速加熱冷却なので、ガラス構造が大きく崩れることはないが、本解説では詳しくは述べないが、実際の試料では熱処理温度を高くすることで結晶化が進行するという問題もある。これは緩和時間および結晶化キネティックスの時間スケールが実験では大きく問題となるためである。そのため、シミュレーション結果よりも低い温度域での回復熱処理が必須になってくる。実際、既述した実験では $1.07T_g$ 付近での熱処理によって構造若返りを起こしている。また加えて、このような構造若返り条件は合金系によって違い

があるのかどうか、今後検討していく必要がある。特に金属ガラスのフラジリティは構造不均一性と大きく関わってきていて、次節で述べるように若返り機構と密接に関連していると考えられる。

Fig.9 Thermal rejuvenation map of metallic glasses¹⁴⁾

7 熱的構造若返りの機構

構造若返りは、ガラス中に均一に起こるのか、また局所的に起こるのかというメカニズムの解明は、本研究にとって非常に重要な観点である。このような緩和、若返り（回復）現象を考察するため、動的粘弾性測定装置を用いて、損失弾性率の温度変化を調べた。Fig.10は作製まま (as-quenched)、緩和 (Relaxed) および若返り (Rejuvenated) 試料の結果である。なお測定は1 Hzの周波数である。緩和挙動には高温側から α -relaxation、 β -relaxation... といくつかのモードがある。緩和、若返り試料のいずれも684 K付近の α -relaxation の値が as-quenched 試料の値と変化しなかったことに対して、600 K 付近の β -relaxation では値が顕著に変化を示している。すなわち、as-quenched 試料から緩和によってシグナル強度が低下した状態が、若返りによって as-quenched 試料側へ復活している。このことから、粘弾性的にも回復熱処理によって構造が若返っていることが示され、その挙動が主に β -relaxation 周辺で見られていることがわかる。 β -relaxation は低温で見られる緩和で、ガラスの不均一性と相関する、単原子の小規模ジャンプが主たる現象であると言われている¹⁸⁾⁻²¹⁾。金属ガラスでは、比較的動きやすい領域（弱結合領域、Weakly Bonded Region (WBR)）と比較的動きにくい領域（強結合領域、Strongly Bonded Region (SBR)）で構成される不均一局所構造モデルが提唱されている²²⁾。 β -relaxation はこのモデルでは WBR で起こることが考察されている²³⁾。従って、若返り熱処理による構造緩和によって、主に WBR から自由体積が消滅し、その後、過冷却液体状態に昇温して急冷することで WBR に自由体積が再導入されることで、その領域 (β -relaxation 領域) の原子配列が乱雑化して若返りが達成されていると考えられる。しかし、若返り試料 (Rejuvenated) は作製まま (as-quenched) に比べると β -relaxation の回復はわずかである。このことは、若返りさせた条件が $1.07T_g$ 付近と低く、これによって導入されるガラス構造の仮想

温度 (T_i) が、作製ままに比べて相当に低いことが推測される。もし、本実験よりさらなる急速昇温と急速冷却が可能装置があり、より高い温度で若返り熱処理ができれば、より高い仮想温度を有する乱雑なガラス状態に回復できるのではと考えられる。ただ、このような考察はまだ十分でなく、今後不均一性がより発達した Pd 系などの他の合金系での考察を含め、種々の観点からの検討が必要である。また、本手法による構造若返りを行っても、結晶化に対する安定性は改善されないこともわかっている²⁴⁾。この理由はまだ明らかになっていないが、金属ガラスの構造不均一性を考慮すると、若返り熱処理によって、新たな乱雑性が導入される領域と局所的に結晶化に向けた規則化が進行する領域の2つが同時に存在していると推察される。既述したモデルに従えば、SBR として代表的な二十面体局所構造は、若返りによって減少することが Fig.8 の MD シミュレーションから考察されているので、SBR の部分が結晶化へと進展し、WBR の部分が若返りへと構造遷移しているのではと考えられる。

Fig.10 Internal losses in as-quenched, relaxed and rejuvenated $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ metallic glass ribbon samples¹⁴⁾

8 結 言

これまで金属ガラスにおける緩和は、ほぼ不可逆の現象と見なされており、その過程を考察することはあっても、積極的に構造制御として未緩和状態に回復させる（構造若返り）ことが検討されたことは無かった。ここで紹介した金属ガラスの熱的構造若返りは、金属ガラスの新たな構造制御手法を提案し、加工や成形による構造緩和によって失われた塑性変形性の回復という知見をもたらすことから、その重要性は自明である。また基礎物性の観点からも、第7章で述べたように、本現象は金属ガラスの局所構造不均一性を基本に考えなければならず、その本質に迫る課題をはらんでいると考えられる。実際に、直近の2018年6月に韓国ソウルで開催されたバルク金属ガラス国際会議 (BMG XII) において、金属ガラスの構造若返り (Rejuvenation) はホットトピックスとして多くの発表と聴衆を集めるに至った。今後、国内外で本現象の研究、考察が進展し、多くの新たな知見が創出されることが期待される。

本研究は、大阪大学大学院基礎工学研究科 尾方成信教授、中国華南科技大 郭威博士等との共同研究の成果です。また本研究の遂行にあたっては、文部科学省科学研究費補助金 基盤研究 A (No.23246109)および東北大学学際科学フロンティア研究所 学際研究促進プログラム「ランダム原子配列構造制御の基礎科学と新材料・新機能創成への融合展開」の支援を得ました。ここに記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) E.g., C. Suryanarayana and A. Inoue, "Bulk metallic glasses", CRC Press, Boca Raton, (2010).
- 2) J. Saida, A.D. Setyawan and E. Matsubara, "Effect of relaxation state on nucleation and grain growth of nanoscale quasicrystal in Zr-based bulk metallic glasses prepared under various cooling rates", *Applied Physics Letters*, Vol.99, 061903 (2011).
- 3) J. Saida, A.D. Setyawan, H. Kato, M. Matsushita and A. Inoue, "Plastic deformation by glassy structure control in Zr-Al-Ni-Cu-based BMGs", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.504S, pp. S52-55 (2010).
- 4) 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, "Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain", *Nature*, Vol. 524, pp.200-203 (2015).
- 5) W. Guo, R. Yamada and J. Saida, "Rejuvenation and plasticization of metallic glass by deep cryogenic cycling treatment", *Intermetallics*, Vol.93, pp.141-147 (2018).
- 6) F.O. Méar, B. Lenk, Y. Zhang and A.L. Greer, "Structural relaxation in a heavily cold-worked metallic glass", *Scripta Materialia*, Vol.59, pp.1243-1246 (2008).
- 7) A. Concustell, F.O. Méar, S. Surinach, M.D. Baro and A.L. Greer, "Structural relaxation and rejuvenation in a metallic glass induced by shot-peening", *Philosophical Magazine Letters*, Vol.89, pp.831-840 (2009).
- 8) 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, 121914 (2012).
- 9) H.S. Chen, "On mechanisms of structural relaxation in a $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.46 pp.289-305 (1981).
- 10) O. Haruyama, Y. Nakayama, R. Wada, H. Tokunaga, J. Okada, T. Ishikawa and Y. Yokoyama, "Volume and enthalpy relaxation in $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{10}$ bulk metallic glass", *Acta Materialia*, Vol.58, pp.1829-1836 (2010).
- 11) A.D. Setyawan, H. Kato, J. Saida and A. Inoue, "Glass formation dependence on cast-atmosphere pressure in $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5-x}\text{Pd}_x$ ($x=0-17.5$) alloy system: A resultant effect of quasicrystalline phase transformation and cooling mechanism during mold-casting process", *Journal of Applied Physics*, Vol.103, pp. S044907 1-8 (2008).
- 12) J. Saida, A.D. Setyawan, H. Kato and A. Inoue, "Cooling process and cast structure of Zr-Al-Ni-Cu metallic glasses produced by various atmosphere", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol.42A, pp. 1450-1455 (2011).
- 13) 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, 221910 (2013).
- 14) J. Saida, R. Yamada M. Wakeda and S. Ogata, "Thermal rejuvenation in metallic glasses", *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol.18, pp.152-162 (2017).
- 15) W. Guo, R. Yamada, J. Saida, S. Lu and S. Wu, "Thermal rejuvenation of a heterogeneous metallic glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 498, pp.8-13 (2018).
- 16) M. Wakeda, J. Saida, J. Li and S. Ogata, "Controlled rejuvenation of amorphous metals with thermal processing", *Scientific Reports*, Vol. 5, 10545 (2015).
- 17) D.B. Miracle, A.L. Greer and K.F. Kelton, "Icosahedral and dense random cluster packing in metallic glass structures", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.354, pp.4049-4055 (2008).
- 18) T. Ichitsubo, S. Yukitani, E. Matsubara and H. Kato, "Study on correlation between complex relaxation phenomena and elastic heterogeneity in metallic glasses", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.62, pp.167-171 (2013).
- 19) O. Haruyama, H. Sawada, K. Yoshikawa, T. Kawamata, Y. Yokoyama and K. Sugiyama, "Static measurements of α - and β -relaxations in Zr-based bulk metallic glasses", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, Vol.60, pp.217-223 (2013).
- 20) H. Kato, T. Ichitsubo, H. Wang and T. Wada, "Dynamic relaxation of $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ metallic glass", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, Vol.60, pp.228-235 (2013).
- 21) F. Zhu, H.K. Nguyen, S.X. Song, D.P.B. Aji, A. Hirata, H. Wang, K. Nakajima and M.W. Chen, "Intrinsic correlation between β -relaxation and spatial heterogeneity in a metallic glass", *Nature Communications*, Vol.7, 11516 (2016).
- 22) T. Ichitsubo, E. Matsubara, H.S. Chen, J. Saida, T. Yamamoto and N. Nishiyama, "Structural instability of metallic glasses under radio-frequency-ultrasonic perturbation and its correlation with glass-to-crystal transition of less-stable metallic glasses", *The Journal of Chemical Physics*, Vol.125, 154502 (2006).
- 23) 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, 245501 (2005).
- 24) R. Yamada, N. Tanaka and J. Saida, "Crystallization behavior of thermally rejuvenated $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ metallic glass", *Materials Transactions*, Vol.58, pp.1463-1468 (2017).