

Dense Random Packing 模型による 非晶質 $\text{Pd}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ 合金の構造研究

綾野哲雄・大野英雄*・河村和孝・古川和男*

東京工業大学・原子炉工学研究所

* 日本原子力研究所・高温融体材料研究室

1. 序論

現在までに剛体球の dense random packing (DRP) 模型を用いて二成分系の非晶質合金の原子構造模型を作成する試み^{1), 2), 3)}はいくつか報告されている。しかし、それらの模型には種々の問題点が残されており、必ずしも実際の非晶質合金構造を良く説明しているとはいえない。その主な未解決点としては一般に、(1)模型の中心から外周部に行くに従い充填率が小さくなり、しかも全体の密度が実測値より小さい、(2)動径分布関数 (RDF) のピークの高さと形状に、模型と実測値でかなり差異があり、しかもピーク位置が一致しない、(3)模型の中心部に小さい球が濃縮され、外周部に行くに従いその濃度は低くなる、(4)模型の RDF 動径方向と、それに垂直方向とで差がある、等が考えられる³⁾。

従来の研究は主として元素 P を含んだ系 (Ni-P 等) の非晶質合金について、構造模型と実測された RDF の比較がなされている^{1), 3)} Si 系 (Pd-Si 等) の非晶質合金についてこの試みはあまりなされていないようである。したがって本研究では、 $\text{Pd}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ 非晶質合金を対象に、従来の構造模型を改良し、実測された密度と RDF を再現できる模型を作ることにより、非晶質合金構造をより深く理解することを目的とした。なお、模型の改良に当っては充填率の減少ならびに濃度変化の欠点等が、少なくなるように考慮した。

2. 実験

a) 非晶質合金の作成

非晶質 $\text{Pd}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ 合金を次の様な手順で作成した。Pd と Si 粉末を $\text{Pd}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ の組成になるように秤量し、混合した。それを加圧成型 (約 3 ton/cm^2) し、電子ビーム溶解炉で溶解し、母合金を作成した。それを石英ノズル中で熔融し (1000°C)、ローラ法¹³⁾で急冷し、薄片状非晶質合金を作成した。ローラの回転速度は 3000 rpm であった。得られた非晶質合金の大きさは、巾 5 mm 、長さ 30 mm 、厚さ 0.05 であった。

b) X線解析

この様にして得られた非晶質 $\text{Pd}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ 合金の、常温のX線散乱強度を測定した。水平ゴニオメータ式X線回折装置を用い、X線対陰極には Mo を使用した。試料で回折された回折X線は、湾曲グラフアイト単結晶を用い単色化した。スリット系は $1/2^\circ$ ($5.5 \leq \theta \leq 10^\circ$)、および 1° ($8^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$) を用いた。Fixed count 法 (15000 カウント)により $\Delta\theta = 0.25^\circ$ 間隔で測定した。測定されたX線散乱強度にバックグラウンド、偏り因子、吸収およびコンプトン散乱の補正を行い、原子動径分布関数 $D(r)$ を次のように求めた。

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{S_{\max}} S \cdot i(S) \sin(Sr) dS, \quad (1)$$

$$i(S) = (I_{\text{eu}}^{\text{coh}}(S) - \sum_{\text{m}} x_{\text{m}} f_{\text{m}}^2(S)) / (\sum_{\text{m}} x_{\text{m}} f_{\text{m}}(S))^2, \quad (2)$$

$$S = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (3)$$

ここで、 ρ_0 : 平均密度、 $I_{\text{eu}}^{\text{coh}}$: 干渉性散乱強度、 $f_{\text{m}}(S)$: 原子散乱因子、 2θ : 散乱角、 x_{m} : 原子分率である。和は化学量論単位中に含まれる全ての原子について行う。

密度を $10.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ¹⁴⁾として、得られた RDF を第1図 (exp) に示す。この RDF の形状やピーク位置は、既に報告されている非晶質 Pd-Si 合金のX線回折より得られた RDF とよく一致している。^{15), 16), 17)}

3. 本研究の DRP 模型

3.1. 本研究の DRP 模型作成方法

一種類の大きさの剛体球からなる、一成分系の DRP 模型を計算機で作成する場合、

綾野哲雄 大野英雄 河村和孝 古川和男

しばしば Bennet が最初に提起した “global” の方法⁴⁾が用いられる。この方法では、模型の中心に最も近くてしかも模型内の三つの球に接するように、新しい球の配置場所が選ばれる。この方法で二種類の大きさの球からなる二成分系の模型を作れば、小さな球が模型の中心近くに配置される。そのため模型の中心付近では、小さな球の濃度が平均の濃度より高くなる。

一方 Sadoc 等¹⁾は、剛体球の二成分系 DRP 模型を作成する際に、配位数の最小の球の周囲に新しい球を配置して行く方法を用いた。この方法では、小さな球が中心付近に配置される欠点は、少なくなると考えられる。しかも、模型の動径方向とそれに垂直方向で、RDF に差ができる傾向も小さくなると考えられる。しかし、得られた模型の表面が不規則な形状なので、模型の特性を調べるのが困難である。

以上の二方法を考え合わせ、本研究の模型作成手順は次のようにした。まず、模型の中心に最も近い球 A に着目する。それから、新しい球を A と、他の二つの球に接するように配置する。A の周囲に新しい球の配置場所がなくなると、A の次に中心に近い球 A' を探す。そして、同様の操作をくり返す。新らしく配置する球の種類は、二桁の乱数を用い決定した。この方法では、小さい球が模型の中心付近に配置される欠点は小さくなる。しかも、得られた模型は球状となる。

また、本研究では、模型作成時に、次に述べる市川の条件と圧縮性の条件を用いた。

市川は、一成分系の剛体球 DRP 模型を作成する際、新しい球を配置する条件としてパラメータ k を導入した⁵⁾。そのパラメータは、新しい球とそれに接する三つの球が作る四面体の歪を表わすものである。そして、 $k = 1.2$ の場合、RDF の第二ピークの形状が、実測値と類似していることを示した。この $k = 1.2$ の条件を二成分系に用いた場合も、第二ピークの形状は実測値とよい類似を示す。しかし、得られた模型の充填率が、決定的に小さいという欠点がある。本研究では、RDF の形状を実測値に近いものとするために $k = 1.2$ とした。

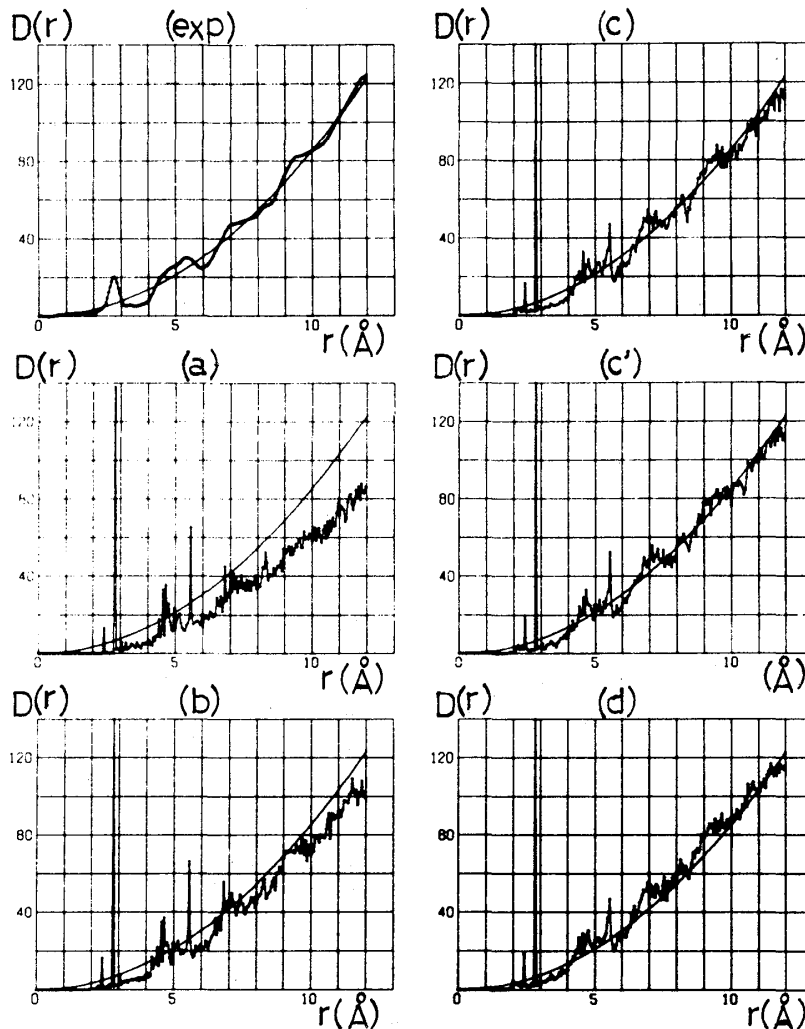
また現実の原子は剛体球より近づき得る。このことは実測の RDF の第一ピークに幅があることからわかる。そこで、模型の球にも圧縮性を許した。即ち、新しい球を配置する場合、その球の位置を決定するために用いた三つの球以外の球と、その新しい球との重なりを許した。この様にして得られた球の圧縮性は均等でない。これについては後で述べる。

Dense Random Packing 模型による非晶質 $\text{Pd}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ 合金の構造研究
 用いた球の直径は、 $2.81\text{\AA}$ (Pd), $2.03\text{\AA}$ (Si) とした。⁶⁾ Si 原子相互の隣接は、計算の都合上特に禁止しなかった。これについては後で述べる。模型を構成した球の合計は 2000 個であった。

3.2. 本研究の DRP 模型の性質

得られた模型の RDF を、非晶質 $\text{Pd}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ 合金の X 線回折実験より得られた RDF と比較するため、次のようにして求めた。

$$D(r) = \left(\sum_m \sum_n x_m z_m z_n P_{mn}(r) / N_m \right) / \left(\sum_m x_m z_m \right)^2 \quad (4)$$

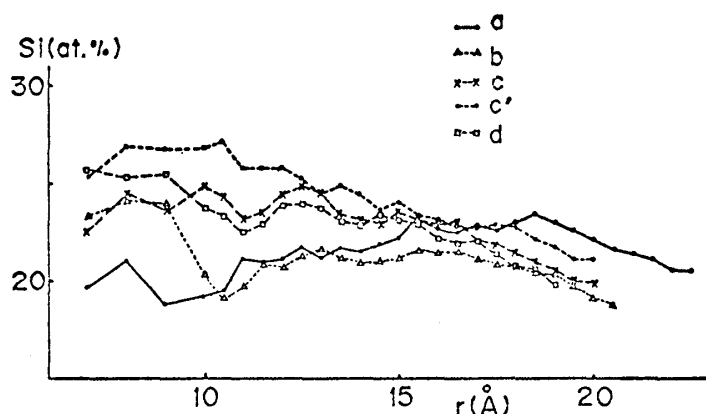


第 1 図 非晶質 $\text{Pd}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ 合金と模型の RDF (exp) 実測値
 (a) 球の重なり 0 %, (b) 20 %, (c), (c') 25 %, (d) 30 %

ここで, x_m : 原子分率, z : 原子番号, r : 球の中心間距離, $P_{mn}(r) : r-\Delta r/2 \sim r+\Delta r/2$ 間の $m-n$ 対の数, N_m : 球の数, である。

この式から得られた模型の RDF を, 第 1 図に示す。第 1 図の(a)は球の圧縮性を許さない場合で, (b), (c), (c'), (d) はそれぞれ球の重なりを球の直径の 20, 25, 25, 30 %まで許した場合である。(c), (c') は球の種類を決定する乱数を変えた場合で, 殆んど同じ RDF を示している。これらの模型の濃度 x_{Si} は, それぞれ(a) 0.204, (b) 0.188, (c) 0.199, (c') 0.212, (d) 0.198 %であった。

第 1 図の実測値 (exp) と(a)を比較すれば, 模型の RDF の形状は実測値と類似している。これは Boudreaux 等の結果³⁾と同様である。第二ピーク以遠のピーク位置は, 実測値より r の大きい方向へずれている。⁷⁾ そのずれの大きさは, 高次のピークになる程大きくなっている。模型の密度は, 実測値より著しく小さく, 約 70 % である。球の重なりを増加させた場合, RDF の形状はそれ程変化しない。しかし, 第二ピーク以遠のピーク位置が, r の小さい方向へ移動し実測値に近づいている。それと同時に, 密度も増加する。なかでも, 重なりを 25 % まで許した(c), (c') の密度が, 最も実測値に近づいている。



第 2 図 模型の半径方向の濃度変化

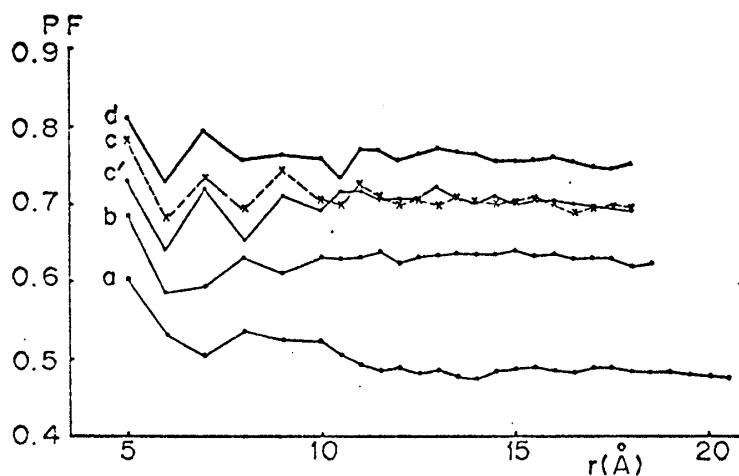
(a) 球の重なり 0 %, (b) 20 %, (c), (c') 25 %, (d) 30 %

第 2 図は模型の半径方向の濃度変化を示したものである。模型の中心部から球状の模

Dense Random Packing 模型による非晶質 $\text{Pd}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ 合金の構造研究
型を切り出した。そして、その模型の Si の濃度を縦軸に、その模型の半径を横軸に示した。(a)~(d)の記号の意味は、第1図と同じである。(a)~(d)の充填率が異なっているため、図の横軸 r の最大値に差がある。

模型の中心部に小さい球 (Si) が濃縮される傾向に関しては、この図より次のことがわかる。圧縮性を許さない場合は、この傾向が取り除かれている。しかし、圧縮性を許すに従い、この傾向が現われる。その理由は次のように考えられる。着目した球 A の周囲における新しい球の配置場所は、A の周囲の内でも模型の中心に近くなる程狭くなる。そこで、圧縮性を許すに従い、小さい球がその場所に入り易くなる。

模型の外周部で小さい球の濃度が低くなる傾向は、(a)~(d)の全ての場合に見られる。この理由は次のように考えられる。模型の表面の曲率半径がある程度以上の大きさになれば、新しい球は模型の内部より表面に多く配置される。従って、小さな球は半径の差だけ模型の中心近くに配置される。模型を中心から球状に成長させる限り、この傾向は避けられないと思われる。



第3図 模型の半径方向の充填率変化

(a) 球の重なり 0 %, (b) 20 %, (c), (c') 25 %
(d) 30 %

第3図は模型の半径方向の濃度変化を示す。この図は第2図と同じ方法で作成した。

(a)~(d)の記号の意味も第2図と同じである。球の圧縮性を許さない場合は、模型の中心付近で充填率が高く、外周部に行くに従い低くなっている。これは、市川や Boudreaux 等の結果^{3),5)}と同じである。しかし球の重なりを増加するに従いその差はなくなる。なかでも、重なりを25または30%まで許した場合、充填率の変化は殆んどない。この理由は次のように考えられる。球の重なりを許さない場合、模型の中心付近で球の配列は規則性が高く、充填率も高くなる。そして、外周部に行くに従い配列の乱れが増し、充填率も低くなる。一方、球の重なりを25%程度許せば、中心部と外周部の充填率を同じ値にすることが出来ると思われる。

以上の結果より、ここで得られた模型(c), (c') は密度および RDF の大略の形状が実測値と一致することがわかった。しかも、充填率の均一性も良好であった。しかし次にあげるようにまだ多くの問題が残されている。(1)RDF の詳細な形状、特に第一ピークの高さと形が実測値と異なる。(2)濃度の系統的な変化がある。(3) Si-Si の隣接距離が $2.03\text{\AA}$ という小さな距離になっている。(4)個々の球の重なりが、球の中心に対して対称でなく、かたよりのある不自然な形になっていると考えられる。そこで、これらの欠点を除くために、次のような改良を試みた。

4. 本研究の DRP 模型の緩和

4.1. 緩和の方法

一成分系 DRP 模型の構造緩和は、既にいくつか報告されている^{7),8),9),10)} その結果より、ここで得られた DRP 模型の RDF の形状や、球の重なりの不自然さは、構造緩和により改良されると考えられる。そこで、以下のように緩和を行った。

緩和の方法は Koskenmaki が一成分系の模型に用いたもの⁹⁾と同じであった。即ち、重なり合った球の間に、重なり大きさに比例した斥力が作用するようにした。そして、個々の球が、局所的に最小なポテンシャルエネルギーを持つように球を移動させる。

緩和の具体的な手順は、次のようであった。まず、球の重なりが25%の模型の中心部分から、立方体状のクラスターを切り出した。クラスターの一辺の長さは $20.7\text{\AA}$ で、600個の球を含む。そして、その立方体のクラスターの周囲にそれと全く同じクラスターを配して、周期的な境界を作った。¹¹⁾それから、クラスターの個々の球について、それが持つ重なりをベクトル的に加算する。その合成ベクトルが、小さくなる方向へ全ての

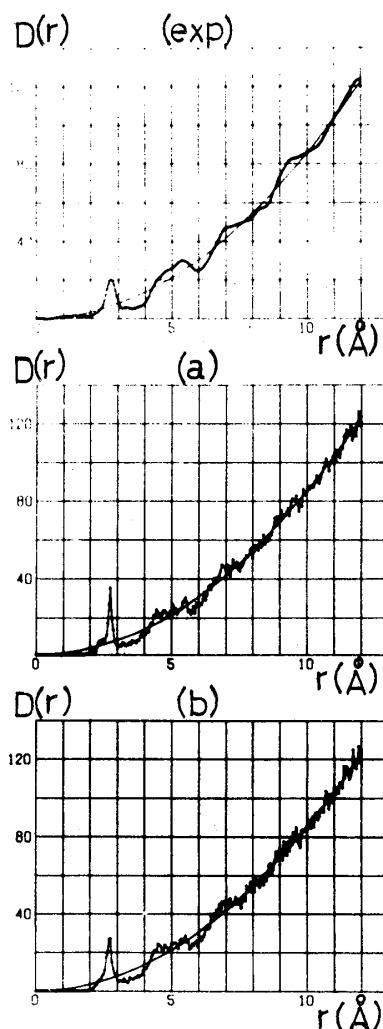
球を同時に移動させる。そして、再び重なりを合成し球を移動する操作を繰返す。球の移動距離は、DRP 模型の配列をこわさないように充分小さな値にする必要がある。そこで、移動距離は、重なり合成ベクトルの大きさに 0.001 を乗じた値とした。その場合、球の一回の移動距離は、平均 $0.0005 \sim 0.0001 \text{ \AA}$ であった。球の移動の繰返し回数は、RDF が実測値と一致するように選び、その値は 700 であった。

大きい球間 (Pd-Pd) と、大きい球と小さい球間 (Pd-Si) の距離を、DRP 模型と同様にそれぞれ $2.81 \text{ \AA}$ 、 $2.24 \text{ \AA}$ とした。小さい球間 (Si-Si) の距離は、Si の原子半径と同じ $2.75 \text{ \AA}$ とした¹²⁾。このため、球の移動操作を繰返しているうちに、小さい球間の距離は $2.75 \text{ \AA}$ 附近になる。

4.2. 緩和の結果及び考察

上に述べた方法で緩和した模型の RDF を第 4 図に示す。(a)、(b) はそれぞれ球の移動回数が 400、700 回の場合である。(exp) は $\text{Pd}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ の実測値である。

この図より次のことがわかる。緩和することにより模型の RDF のピーク位置は変化しない。鋭いピークは徐々になだらかになり、実測の RDF へ近づく。しかし、模型の RDF を詳細に調べれば、第一ピークの高さは実測値より高い。そして第二ピーク以遠では、ピークの高さが実測値より低く、谷の深さは実測値より浅い。球の移動回数を 700 回以上に増せば、第一ピークはさらに低くなり実測値に近づくと考えられる。しかし、第二ピーク以遠は、実測値よりさらになだらかになると考えられる。



第 4 図 構造緩和した模型の RDF
(a) 球の移動回数 300 回
(b) 700 回 (exp) 実測値

第5図に緩和する前と後における，模型の濃度変化を示す。この図では，模型の中心部から切り出した立方体状のクラスタの Si 濃度を縦軸に，立方体の辺の半分の長さを横軸に示してある。(a)は緩和する前の DRP 模型で，(b)は700 回の移動回数の緩和を行った模型である。

第5図より次のことがわかる。緩和することにより模型の濃度変動の様子は，殆んど変化しない。その理由は，緩和により球が移動した平均距離が，約 $0.3\text{\AA}$ と小さかったためと考えられる。

第6図に緩和する前と後における，模型の充填率の変化を示す。この図の作成方法や，記号(a), (b)の意味は第5図と同じである。緩和による充填率の変化は，濃度変化と同様に殆んど生じない。

Si-Si の隣接距離は，緩和する前 $2\text{\AA}$ 付近であったが，700 回の緩和により $2.6\text{\AA}$ 付近になった。

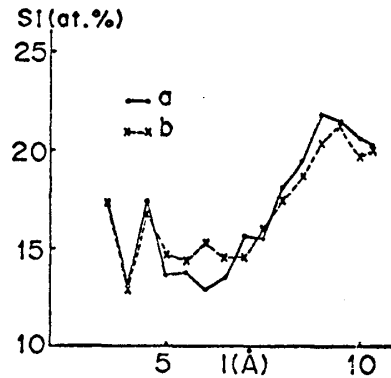
5. 結論

本研究では二成分の DRP 模型を作成した。その作成方法は次のようであった。

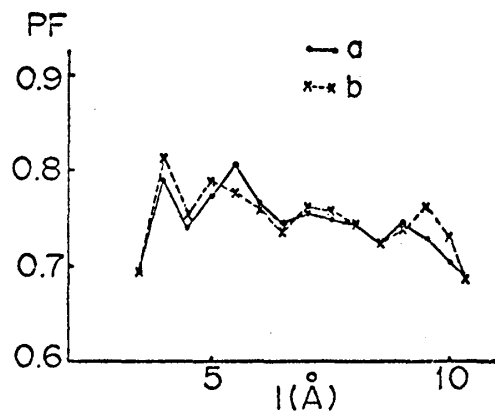
まず，模型の中心に最も近い球に着目し，

その球の周囲に新しい球を配置した。その際，市川の条件 $k = 1.2$ を用い，しかも球の圧縮性を許した。

この様にして得られた DRP 模型の構造を緩和した。緩和は，周期的境界を用い，Koskenmaki と同じ方法で行った。



第5図 緩和による模型の局所濃度変動の変化
(a) 緩和前, (b) 緩和後



第6図 緩和による模型の局所充填率変動の変化
(a) 緩和前, (b) 緩和後

緩和した模型の性質は次のようであった。(1)充填率の変化がなく、しかも全体の密度が実測値と一致する。(2) RDF の形状及びピーク位置は、実測値とかなり一致している。しかし、第二ピーク以遠の起伏が、実測値に比較して小さい。(3)模型内の濃度変化は取り除かれてない。この濃度変化は、模型を中心から球状に作成して行く方法をとる限り、ある程度さけられないと思われる。(4)模型の RDF の方向性は特に調べなかった。しかし、本研究の模型では、動径方向に垂直な方向への球の充填は、Bennett の DRP 模型より多くなされていることが期待出来る。なぜなら、DRP 模型を作成する際、着目した球の周囲を新しい球でうめつくす方法をとった。そのため、Bennett の模型には無かった動径に垂直方向への充填が、なされていると考えられるからである。

文 献

- 1) J. F. Sadoc, J. Dixmier and A. Guinier: J. Non-Crys. Solids, **12**, 46 (1973.)
- 2) G. S. Cargill III and S. Kirkpatrick: A. I. P. Conf. Proc., **31**, 339 (1976).
- 3) D. S. Boudreaux and J. M. Gregor: J. Appl. Phys., **48**, 152 (1977).
- 4) C. H. Bennett: J. Appl. Phys., **43**, 2727 (1972).
- 5) T. Ichikawa: Phys. Stat. solidi (a), **29**, 293 (1975).
- 6) K. Suzuki, T. Fukunaga, M. Misawa and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng., **23**, 215 (1976).
- 7) L. von Heimendahl: J. Phys. F, **5**, L141 (1975).
- 8) J. A. Barker, M. R. Hoare and J. L. Finney: Nature, **257**, 120 (1975).
- 9) D. C. Koskenmaki: Mater. Sci. Eng., **23**, 207 (1976).
- 10) J. L. Finney: Nature, **266**, 309 (1977).
- 11) 河村和孝, 岡田勲: 化学の領域, **31**, 842 (1977).
- 12) L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond* (Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960).
- 13) 河村和孝, 北川正俊: 新金属工業, **11**, 7 (1973).
- 14) G. S. Cargill III, *Solid State Physics*, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1975) Vol. 30, p. 227.
- 15) Y. Waseda and T. Masumoto: Phys. Stat. solidi (a), **31**, 477 (1975).
- 16) P. Mrafko and P. Duhaj: Phys. Stat. solidi (a), **22**, 151 (1974).
- 17) P. Andonov: J. Non-Cryst. Solids, **22**, 145 (1976).