Be-Ti-V 3 元系における相平衡の熱力学的計算

西村 雅俊^{1,*1} 徳永 辰也² 大谷 博司^{2,3,*2} 長谷部 光弘^{2,3}

¹九州工業大学大学院工学研究科

²CREST, 科学技術振興機構

³九州工業大学工学部物質工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 2 (2006), pp. 122-125

© 2006 The Japan Institute of Metals

Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Be-Ti-V Ternary System

Masatoshi Nishimura^{1,*1}, Tatsuya Tokunaga², Hiroshi Ohtani^{2,3,*2} and Mitsuhiro Hasebe^{2,3}

¹Graduate School of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu 804-8550

²Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST), Japan Science and Technology Agency (JST), Kitakyushu 804-8550

³Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu 804-8550

Phase equilibria in the Be-Ti-V ternary system have been calculated using a thermodynamic description of the constituent binary systems. Energetic values obtained from first-principles calculations were utilized in our thermodynamic analysis to compensate for the lack of experimental data on the Be-V system. The thermodynamic treatment of the Be-Ti and Ti-V systems was based on previous assessments, and no additional ternary thermodynamic parameter was introduced. Our calculations show that a metastable two-phase separation of the bcc phase is present in the V-rich region of the Be-V binary system, and that this two-phase separation is stabilized in the Be-Ti-V ternary system. Furthermore, the metastable Be-Ti based binary B2 phase was also stable in the ternary system, and it participates in the phase equilibria over a wide composition range.

(Received October 25, 2005; Accepted December 8, 2005)

Keywords: beryllium-titanium-vanadium, phase equilibria, first-principles calculations, phase separation, calculation of phase diagrams

1. 緒 言

Be₁₂Ti や Be₁₂V 等のベリリウム金属間化合物は純ベリリウム金属に比べて高温での安定性や耐酸化性に優れていることから、核融合原型炉の中性子増倍材料として有望視されている¹⁾。そのなかでも、製作性に特に優れている Be₁₂Ti については、近年多くの研究が行われ、優れた特性を有することが明らかにされてきている¹⁾。また最近では、延性改善のために Be₁₂Ti あるいは Be₁₂V とベリリウム固溶体とを複合組織化した 2 相合金の組織と機械的性質との関係について報告されている²⁾。これらの合金の組織制御を行う上で基礎的なデータとなる状態図については、Be-Ti および Be-V 2 元系の Be 側について詳細に調べられているものの³⁾、未だ完全には確立されておらず、3 元系になると化合物近傍の状態図情報は全くないのが現状である。より優れたベリリウム金属間化合物開発のためには、さらなる状態図情報や化合物の相安定性等を実験的に求めていく必要があるが、今後実験によって詳細な相平衡を調べるための手掛かりとして、実験

データと熱力学的解析に立脚して状態図を構成する方法、いわゆる CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) 法⁴⁾により、2 元系状態図をもとに 3 元系状態図を構成することは有用であると考えられる。

本研究では、Be-Ti, Be-V および Ti-V 2 元系の熱力学パラメータを用いて Be-Ti-V 3 元系状態図を計算し、この 3 元系の相平衡を明らかにすることを目的とした。

2. Gibbs エネルギーの記述

本解析では液相および一次固溶体相の Gibbs エネルギーは、正則溶体モデルを適用し、式(1)のように表した。

$$G^{\phi} = x_{\text{Be}}^{\phi} G_{\text{Be}}^{\phi} + x_{\text{Ti}}^{\phi} G_{\text{Ti}}^{\phi} + x_{\text{V}}^{\phi} G_{\text{V}}^{\phi} + RT(x_{\text{Be}}^{\phi} \ln x_{\text{Be}}^{\phi} + x_{\text{Ti}}^{\phi} \ln x_{\text{Ti}}^{\phi} + x_{\text{V}}^{\phi} \ln x_{\text{V}}^{\phi}) + x_{\text{Be}}^{\phi} x_{\text{Ti}}^{\phi} L_{\text{Be, Ti}}^{\phi} + x_{\text{Be}}^{\phi} x_{\text{V}}^{\phi} L_{\text{Be, V}}^{\phi} + x_{\text{Ti}}^{\phi} x_{\text{V}}^{\phi} L_{\text{Ti, V}}^{\phi} \quad (1)$$

ここで G_i^{ϕ} は純成分 i の ϕ 相における Gibbs エネルギーであり、この値については SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) の推奨値⁵⁾を用いた。 $L_{i,j}^{\phi}$ は ϕ 相における元素 i と j の間の相互作用パラメータを表し、式(2)に示すような組成依存性を与えた。

$$L_{i,j}^{\phi} = {}^0L_{i,j}^{\phi} + (x_i - x_j) \cdot {}^1L_{i,j}^{\phi} + (x_i - x_j)^2 \cdot {}^2L_{i,j}^{\phi} \quad (2)$$

化合物相については、すべて化学量論化合物として取り扱

*1 九州工業大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology)

*2 Corresponding author, E-mail: ohtani@matsc.kyutech.ac.jp

い, 例えば化合物 Be_mM_n (M は Ti あるいは V) の 1 モルあたりの Gibbs エネルギーは次式で表した.

$$^{\circ}G_{\text{Be}_m\text{M}_n} = m \cdot ^{\circ}G_{\text{Be}}^{\text{hcp}} + n \cdot ^{\circ}G_{\text{M}}^{\text{ref}} + \Delta G_f \quad (3)$$

ここで, ref は基準状態を表し, Ti および V についてそれぞれ hcp および bcc である. また ΔG_f の値は熱力学的解析により評価した.

3. 熱力学的解析および状態図計算

3.1 Be-Ti 2 元系

Be-Ti 2 元系は, 液相 (L), Be 側一次固溶体 hcp 相 ((αBe)) および bcc 相 ((βBe)), 8 つの化合物相, Ti 側一次固溶体 hcp 相 ((αTi)) および bcc 相 ((βTi)), さらに準安定 B2 相から構成されている^{3,7)}. この 2 元系については, 著者のグループによる第一原理計算を援用した熱力学的解析結果⁶⁾を採用した. この解析では, $\alpha\text{Be}_{17}\text{Ti}_2$ と $\beta\text{Be}_{17}\text{Ti}_2$ とを区別せず同一相として取り扱い, 第一原理計算により求めた $\alpha\text{Be}_{17}\text{Ti}_2$ の生成エンタルピー値を用いてその Gibbs エネルギー関数を評価した. また, bcc 相の Gibbs エネルギーは, B2 規則化を考慮するために $(\text{Ti}, \text{Be})_{0.5}(\text{Ti}, \text{Be})_{0.5}$ 型の 2 副格子モデル⁸⁾で記述した. 準安定 B2 相の生成エンタルピーの熱力学的評価値 (-27.0 kJ/mol) は第一原理計算値 (-23.6 kJ/mol) とよく一致していた. Fig. 1 に Be-Ti 2 元系計算状態図を示す. Fig. 1 には, bcc 相と B2 相の準安定 2 相領域をハッチングで, また bcc/B2 規則不規則変態線を破線で示した.

3.2 Ti-V 2 元系

Ti-V 2 元系は, 液相 (L), hcp 相 ((αTi)), および bcc 相 ($(\beta\text{Ti}, \text{V})$) から構成されている. この 2 元系状態図は, $(\beta\text{Ti}, \text{V})$ の安定 2 相分離の有無により 2 種類与えられているが^{9,10)}, 本研究では安定 2 相分離が存在しない Saunders による熱力学的解析結果¹¹⁾を採用した. ただし 3 元系の計算では, Saunders¹²⁾ の取り扱いに従って, 正則溶体近似による bcc 相のパラメータを $(\text{Ti}, \text{V})_{0.5}(\text{Ti}, \text{V})_{0.5}$ 型の 2 副格子モデル⁸⁾における値に変換した. Fig. 2 に Ti-V 2 元系計算状態図を示すが, $(\beta\text{Ti}, \text{V})$ の準安定 2 相分離領域 (bcc1 +

bcc2) が現れることが分かる.

3.3 Be-V 2 元系

Be-V 2 元系については, 実験データが少なく, Fig. 3 に示すように相平衡についてはほとんど明らかにされていない¹³⁾. この 2 元系は, 液相 (L), Be 側一次固溶体 hcp 相 ((αBe)) および bcc 相 ((βBe)), 金属間化合物 Be_{12}V , Be_2V , V 側一次固溶体 bcc 相 ((V)) から構成されており, 最近新たに Be_{17}V_2 の存在が報告されているが³⁾, この 2 元系状態図はまだ確立されていない.

そこで本研究では, 実験データの不足を補うために, 第一原理計算によって得られた bcc 相, Be_{12}V , および Be_2V の熱力学量を用いて熱力学的解析を行った.

以下に, 第一原理計算による熱力学量の導出法について簡単に述べる¹⁴⁾.

まず bcc 基規則構造 ϕ の生成エネルギー $\Delta E_{\text{form}}^{\phi}$ を Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) 法に基づく WIEN2k¹⁵⁾ を用いて評価した. 生成エネルギー $\Delta E_{\text{form}}^{\phi}$ は, 点, 最近接対, 四面体クラスターなどのエネルギーの総和で表すことができ, クラスター i の多体相互作用エネルギー v_i を用いて記述すると次式のようになる.

$$\Delta E_{\text{form}}^{\phi}(a) = \sum_{i=0}^{\gamma} v_i(a) \cdot \xi_i^{\phi} \quad (4)$$

ここで, a は格子定数である. ξ_i^{ϕ} は相関関数と呼ばれ, 原子の配列を表しており, 規則構造についてはその値が一義的に決定される. クラスター展開法^{16,17)}を用いて式 (4) における ξ_i^{ϕ} の逆行列をとることで, クラスターの相互作用エネルギーが式 (5) のように得られる.

$$v_i(a) = \sum_{j=0}^{\gamma} (\xi_j^{\phi})^{-1} \Delta E_{\text{form}}^{\phi}(a) \quad (5)$$

任意の組成における bcc 相のエンタルピー ΔE は, 式 (5) で求めたクラスター i の相互作用エネルギーと相関関数より, 式 (4) を用いて記述でき, これとクラスター変分法¹⁸⁾によるエントロピー項 ΔS とを組み合わせると, 式 (6) から有限温度 T における自由エネルギー ΔF が得られる.

$$\Delta F = \Delta E - T \cdot \Delta S \quad (6)$$

本計算ではより正確な自由エネルギー ΔF を評価するため

Fig. 1 The calculated Be-Ti phase diagram with a metastable (bcc+B2) two-phase separation. The broken line shows the order-disorder transition line.

Fig. 2 The calculated Ti-V phase diagram with a metastable (bcc1+bcc2) two-phase separation.

Fig. 3 The Be-V phase diagram assessed by Okamoto and Tanner¹³⁾.

に D0₃, B2, B32, C11_b などを含む 49 種類の bcc 基規則構造について生成エネルギーを求め、クラスターとしては四面体-八面体複合クラスターを考慮した。

さらに、結晶構造が既知である Be₁₂V および Be₂V についても FLAPW 法により生成エネルギーを計算した。

本解析において評価した Be-V 2 元系の熱力学パラメータを Table 1 に示した。ただし bcc 相については、Ti-V 2 元系と同様の取り扱いによりパラメータの変換を行って、3 元系の計算に供した。Fig. 4 には、727°C および 1227°C における bcc 相の自由エネルギーを示す。第一原理計算結果(記号)と、熱力学的解析結果(実線)との一致は良好である。Fig. 5 には、Be-V 2 元系計算状態図を示す。Fig. 4 における V 側の自由エネルギー曲線の形状から推測されるように、Fig. 5 の状態図において V 側に bcc 相の準安定 2 相分離領域(bcc1 + bcc2)が現れた。この準安定 2 相分離領域の臨界温度は約 2700°C で、その組成は約 85 mol%V であった。さらに、V への Be の固溶度は、この準安定 2 相分離に起因して、Fig. 3 における固溶度¹³⁾よりも小さくなった。Table 2 には、Be₁₂V および Be₂V の生成エネルギーの値を示すが、熱力学的評価値は第一原理計算値を概ね再現することができた。

Table 1 The evaluated thermodynamic parameters in the Be-V system.

Phase	Thermodynamic parameter, J/mol	Reference
L	${}^0L_{\text{Be,V}}^{\text{L}} = -32500$	This work
	${}^1L_{\text{Be,V}}^{\text{L}} = -41840$	
bcc	${}^0L_{\text{Be,V}}^{\text{bcc}} = -52300 + 14.88T$	
	${}^1L_{\text{Be,V}}^{\text{bcc}} = -29500$	
	${}^2L_{\text{Be,V}}^{\text{bcc}} = 43650 - 7.24T$	
Be ₁₂ V	${}^{\circ}G_{\text{Be}_{12}\text{V}}^{\text{Be}_{12}\text{V}} - 0.923 \cdot {}^{\circ}G_{\text{Be}}^{\text{hcp}} - 0.077 \cdot {}^{\circ}G_{\text{V}}^{\text{bcc}} = -9968 - 1.36T$	
Be ₁₇ V ₂	${}^{\circ}G_{\text{Be}_{17}\text{V}_2}^{\text{Be}_{17}\text{V}_2} - 0.895 \cdot {}^{\circ}G_{\text{Be}}^{\text{hcp}} - 0.105 \cdot {}^{\circ}G_{\text{V}}^{\text{bcc}} = -13600$	
Be ₂ V	${}^{\circ}G_{\text{Be}_2\text{V}}^{\text{Be}_2\text{V}} - 0.667 \cdot {}^{\circ}G_{\text{Be}}^{\text{hcp}} - 0.333 \cdot {}^{\circ}G_{\text{V}}^{\text{bcc}} = -26000 + 0.17T$

Fig. 4 The assessed Gibbs free energy of formation for the bcc phase of the Be-V system at 727°C and 1227°C based on first-principles calculations.

Fig. 5 The calculated Be-V phase diagram with a metastable (bcc1 + bcc2) two-phase separation.

3.4 Be-Ti-V 3 元系

Be-Ti-V 3 元系については、(β Ti, V)への Be の固溶度について調べられているのみ¹⁹⁾、3 元化合物の存在は報告されていない。したがって、本研究ではこの 3 元系を構成する各 2 元系のための熱力学パラメータを用いて状態図計算を行った。ここで、Be₁₂Ti と Be₁₂V は同じ結晶構造(Mn₁₂Th-type, 空間群 $I4/mmm$)^{9,13)}を有するため、同一相として取り扱った。また、Be₁₇V₂ の結晶構造は不明であるが、同族元素から構成される Be₁₇Nb₂ や Be₁₇Ta₂ の結晶構造(Be₁₇Nb₂-type, 空間群 $R\bar{3}m$)からの類推により、Be₁₇Ti₂ と同じ結晶構造を有する同一相とした。

Fig. 6 に 800°C における等温断面図を示す。この計算結果から、Be-V 2 元系における bcc 相の準安定 2 相分離領域(bcc1 + bcc2)が 3 元系では安定領域として現れることが分かった。この 2 相分離領域は Ti-V 側へ向かって大きく張り出しているが、これは Ti-V 2 元系における bcc 相の準安定 2 相分離に起因していると考えられる。この 2 相分離領域は約 500~1550°C の温度範囲で安定に現れた。Fig. 6 には準安定領域も含めて bcc 相の 2 相分離領域をハッチングで示した。また、Be-Ti 側には B2 相が安定相として出現している。Be-Ti 2 元系では平衡状態(α Ti) + Be₅Ti₄)よりわずかに不安定である準安定 B2 相⁶⁾が、V の固溶による混合エントロピーの寄与により安定化されたため、3 元系では安定相として現れたと考えられる。この B2 相は、約 540~1030°C の温度範囲で出現した。Fig. 6 には準安定領域も含めて bcc 相と B2 相の 2 相領域(bcc + B2)をハッチングで、また bcc/B2 規則不規則変態線を破線で示した。

Table 2 The calculated formation energies of Be₂V and Be₁₂V.

Phase	Space group	Formation enthalpy, kJ/mol (bcc Be, bcc V standard)	
		First-principles	Assessed
Be ₂ V	$P6_3/mmc$	-24.9	-30.3
Be ₁₂ V	$I4/mmm$	-16.0	-15.9

Fig. 6 The calculated isothermal section diagram of the Be-Ti-V system at 800°C, together with both (bcc1 + bcc2) and (bcc + B2) two-phase separation shown by the shaded areas. The broken line shows the order-disorder transition line.

4. 結 言

本研究では、Be-V 2 元系について熱力学的解析を行い、さらに既存の Be-Ti および Ti-V 2 元系の解析結果と合わせて Be-Ti-V 3 元系に拡張し、この 3 元系状態図の計算を行った。得られた結果は次の通りである。

(1) 第一原理計算結果を用いた CALPHAD 法によって Be-V 2 元系状態図を構築した。V 側において bcc 相の準安定 2 相分離領域が存在すること、さらに V への Be の固溶度はかなり小さいことが明らかとなった。

(2) Be-Ti-V 3 元系計算状態図においては、Be-V 2 元系における bcc 相の準安定 2 相分離領域が安定 2 相分離領域として現れた。さらに、Be-Ti 2 元系における準安定規則 B2 相が安定相として出現した。

文 献

- 1) H. Kawamura, H. Takahashi, N. Yoshida, Y. Mishima, K. Ishida, T. Iwadachi, A. Cardella, J.G. van der Laan, M. Uchida, K. Munakata, Y. Sato, V. Shestakov and S. Tanaka: J. Nucl. Mater. **329-333** (2004) 112-118.
- 2) Y. Mishima, K. Yamamoto, Y. Kimura, M. Uchida and H. Kawamura: Proc. of the 6th IEA Intl. Workshop on Beryllium Technology for Fusion, JAERI-Conf. 2004-006, Japan Atomic Energy Research Institute, Japan (2004) pp. 184-189.
- 3) I. Ohnuma, R. Kainuma, M. Uda, T. Iwadachi, M. Uchida, H. Kawamura and K. Ishida: Proc. of the 6th IEA Intl. Workshop on Beryllium Technology for Fusion, JAERI-Conf. 2004-006, Japan Atomic Energy Research Institute, Japan (2004) pp. 172-183.
- 4) N. Saunders and A. P. Miodownik: CALPHAD, (Pergamon, Elsevier Science Ltd., Oxford, UK, 1998).
- 5) A. T. Dinsdale: CALPHAD **15** (1991) 317-425.
- 6) T. Tokunaga, H. Ohtani and M. Hasebe: J. Phase Equilib. Diffus. (in press).
- 7) J. L. Murray: Phase diagrams of Binary Beryllium Alloys, ed. by H. Okamoto and L. Tanner, (ASM International, Metals Park, OH, USA, 1987) 201-205.
- 8) M. Hillert and L.-I. Staffansson: Acta Chem. Scand. **24** (1970) 3618-3626.
- 9) J. L. Murray: Phase diagrams of Binary Titanium Alloys, ed. by J. L. Murray, (ASM International, Metals Park, OH, USA, 1987) 319-327.
- 10) F. Wei and H. M. Flower: Mater. Sci. Technol. **5** (1989) 1172-1177.
- 11) N. Saunders: University of Surrey Report to National Physical Laboratory, UK, Contract No. 022805/10B (1990).
- 12) N. Saunders: Z. Metallk. **80** (1989) 894-903.
- 13) H. Okamoto and L. E. Tanner: Phase diagrams of Binary Beryllium Alloys, ed. by H. Okamoto and L. Tanner, (ASM International, Metals Park, OH, USA, 1987) 211-212.
- 14) H. Ohtani and M. Hasebe: Mater. Japan **44** (2005) 395-402, (in Japanese).
- 15) P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz: WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Tech. Universität Wien, Austria, 2002), ISBN 3-9501031-1-2.
- 16) J. W. D. Connolly and A. R. Williams: Phys. Rev. **B27** (1983) 5169-5172.
- 17) M. H. F. Sluiter, Y. Watanabe, D. de Fontaine and Y. Kawazoe: Phys. Rev. **B53** (1996) 6137-6151.
- 18) R. Kikuchi: Phys. Rev. **81** (1951) 988-1003.
- 19) S. A. Komjathy: J. Less-Common Met. **3** (1961) 468-488.