Fe–V–B 3 元系状態図の熱力学的解析

東 城 雅 之* 大 谷 博 司 長谷部光弘

九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 9 (2009), pp. 674–682
© 2009 The Japan Institute of Metals

Thermodynamic Analysis of the Fe–V–B Ternary Phase Diagram

Masayuki Tojo*, Hiroshi Ohtani and Mitsuhiro Hasebe

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu 804–8550

A thermodynamic analysis of the Fe–V–B ternary system has been carried out by estimating the unknown thermodynamic properties of binary and ternary borides using a first-principles method. The formation enthalpies for the $(\text{Fe}, \text{V})_2\text{B}$, $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{B}_2$, $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{B}_4$, $(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2$ phases were obtained from the calculations. For the compound phases of which crystal structures were unidentified, the thermodynamic properties were determined by analyzing the experimental data for the phase diagrams. The thermodynamic functions determined by using these theoretical values, as well as the available experimental information on the phase fields, successfully revealed the phase equilibria in the Fe–V–B ternary system over the entire composition and temperature ranges.

(Received April 27, 2009; Accepted June 15, 2009)

Keywords: phase diagram, thermodynamic analysis, calculation of phase diagrams (CALPHAD), first-principles calculations, borides

1. 緒 言

高い強度を要求される鋼材では均質なベイナイト組織を作るために、少量の Mn や Mo などとともに B が添加される。この B が結晶粒界に偏析することによって粒界からのフェライトの生成を抑制してベイナイト変態を促進させることができる¹⁾。さらに B はわずかの添加でも高い強度をもたらしてコストの削減にも寄与することから、最近鉄鋼への添加元素として注目されている。また結晶粒を微細化させて鋼材の靱性を高めるために Nb や Ti, V などが添加される。しかしこのような添加元素と B の相互作用についてはまだ不明な点が多い。

そこで本研究は鋼中の添加元素として V を選び、添加元素と B との関連性を調べるための基礎研究として Fe–V–B 3 元系を CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) 法²⁾によって熱力学的に解析し、相平衡の全容を計算によって明らかにすることを目的とした。

2. 解 析 方 法

2.1 第一原理計算によるホウ化物相の生成エンタルピー

本研究では CALPHAD 法によって解析を行ったが、従来の CALPHAD 法では、熱力学データが不足している場合には相境界だけを用いてギブスエネルギーを決定していた。し

かし、このように決められたギブスエネルギーはフィッティングパラメータとしての要素があり、実際の熱力学データを必ずしも反映しているとはいえない場合がある。そこで本研究では、熱力学データが不足している 2 元および 3 元ホウ化物の絶対零度における生成エネルギーを第一原理計算によって求め、その結果を熱力学的解析に取り入れた。計算にあたっては FLAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) 法^{3,4)}を用いた。この方法は、原子核に拘束された電子と格子間領域の価電子をマフィンティン球により分離し、前者の波動関数を球面調和関数と動径関数の積により表現する。また後者の波動関数は平面波により展開し、マフィンティン球上で両者の関数が連続的につながるように工夫されている。本研究では、単位胞において原子径の重なりが生じないマフィンティン球半径として Fe と V については 2.0 au (0.106 nm), B については 1.6 au (0.085 nm) を用いた。また計算精度の指標となる RK_{max} の値は 9.0 としたが、これはカットオフエネルギーを約 20 Ry (270 eV) とすることに相当する。さらに交換相関相互作用エネルギーを与える交換相関ポテンシャルとして、密度勾配近似 (Generalized Gradient Approximation: GGA) による手法を用いた⁵⁾。

さらに本研究では基底状態解析の手法を用いて、3 元ホウ化物の生成エンタルピーを計算した。この方法についてはすでに別報^{6,7)}において説明してあるのでここでは詳細に述べないが、基底状態解析では母相金属の構造を結晶格子とする規則構造を構築する必要がある。これにはブラベー格子に基本並進ベクトルを作用させて母相金属の結晶構造を基本とする格子を作成し、その格子上のある方位に対して構成元素を

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

規則的に配置する方法が一般的に用いられる^{8,9)}。本研究でもこのような手法を用いて、 $(\text{Fe}, \text{V})_2\text{B}$, $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{B}_2$, $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{B}_4$, $(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2$ の生成エンタルピーの計算を行った。

2.2 各相の自由エネルギーの記述

本解析では液相および一次固溶体相については、すべての原子が相互に置換しあう正則溶体モデル¹⁰⁾を適用した。正則溶体モデルによる ϕ 相の 1 mol 当たりの自由エネルギーを式(1)で表した。

$$G_m^\phi = x_{\text{Fe}}^\phi G_{\text{Fe}}^\phi + x_{\text{V}}^\phi G_{\text{V}}^\phi + x_{\text{B}}^\phi G_{\text{B}}^\phi + RT(x_{\text{Fe}} \ln x_{\text{Fe}} + x_{\text{V}} \ln x_{\text{V}} + x_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}) + x_{\text{Fe}} x_{\text{V}} L_{\text{Fe}, \text{V}}^\phi + x_{\text{Fe}} x_{\text{B}} L_{\text{Fe}, \text{B}}^\phi + x_{\text{V}} x_{\text{B}} L_{\text{V}, \text{B}}^\phi + x_{\text{Fe}} x_{\text{V}} x_{\text{B}} L_{\text{Fe}, \text{V}, \text{B}}^\phi \quad (1)$$

ここで x_i は元素 i のモル分率、 R は気体定数、 T は温度である。 G_i^ϕ は ϕ 相における元素 i の自由エネルギーであり、lattice stability パラメータと呼ばれる。この値は温度 T の関数として以下に示す式(2)のように与えられる。

$$G_i^\phi - H_i^{\text{ref}} = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^3 + FT^7 + IT^{-1} + JT^{-9} \quad (2)$$

ここで H_i^{ref} は $T = 25^\circ\text{C}$ における基準状態での元素 i 1 mol あたりのエンタルピーであり、また $A, B, C, D, \dots$ は定数である。 $L_{i,j}^\phi$ 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、Redlich-Kister の多項式¹¹⁾に従って、式(3)に示すような組成依存性を与えた。

$$L_{i,j}^\phi = {}^0L_{i,j}^\phi + {}^1L_{i,j}^\phi(x_i - x_j) + {}^2L_{i,j}^\phi(x_i - x_j)^2 \quad (3)$$

ここで、係数 ${}^nL_{i,j}^\phi$ は式(4)のような温度の関数として表される。

$${}^nL_{i,j}^\phi = a + bT \quad (4)$$

$L_{\text{Fe}, \text{V}, \text{B}}^\phi$ は Fe, V, B 原子間の 3 元系相互作用パラメータであるが、本研究では 3 元系液相や固溶体相についての熱力学的情報がほとんど知られていないことからこのパラメータは 0 とおいた。ただし後述の 3.4 では、このパラメータに値を与えることによって液相の相互作用パラメータが液相面へ及ぼす影響についても考察する。

固溶幅をもつホウ化物相については、副格子モデル¹²⁾を用いて自由エネルギーを記述した。例えば V-B 2 元系に生成する V_2B 相には V サイトに Fe が固溶して 3 元ホウ化物相 $(\text{Fe}, \text{V})_2(\text{B})_1$ で表される 2 副格子モデルにより式(5)を用いて表した。

$$G_m^{(\text{Fe}, \text{V})_2\text{B}} = y_{\text{Fe}}^{(1)} y_{\text{B}}^{(2)} G_{\text{Fe}, \text{B}}^{(\text{Fe}, \text{V})_2\text{B}} + y_{\text{V}}^{(1)} y_{\text{B}}^{(2)} G_{\text{V}, \text{B}}^{(\text{Fe}, \text{V})_2\text{B}} + 0.667 RT(y_{\text{Fe}}^{(1)} \ln y_{\text{Fe}}^{(1)} + y_{\text{V}}^{(1)} \ln y_{\text{V}}^{(1)}) + 0.333 RT(y_{\text{B}}^{(2)} \ln y_{\text{B}}^{(2)} + y_{\text{Fe}}^{(1)} y_{\text{V}}^{(1)} y_{\text{B}}^{(2)} L_{\text{Fe}, \text{V}, \text{B}}^{(\text{Fe}, \text{V})_2\text{B}}) \quad (5)$$

ここで例えば $y_{\text{Fe}}^{(1)}$ は副格子 1 上での Fe の格子占有率である。したがってこの定義により $y_{\text{B}}^{(2)}$ は 1 となる。 L は各副格子上で異なる原子間の相互作用パラメータであり、コンマは同じ副格子における元素の区切りとして、コロンは各副格子の区切りとして用いている。相互作用の組成依存性については式(3)と同様の形を与えた。

また VB_2 相は空間群 $P6/mmm$ に属する結晶構造をもつが、これと同じ構造である NbB_2 には中性子回折実験から Nb 副格子に Fe 原子だけでなく空孔 Va も導入されることが明らかにされている¹³⁾。そこで本研究では、別報⁶⁾で

NbB_2 に適用した熱力学モデルを用いて、この 3 元ホウ化物相の自由エネルギーを $(\text{Fe}, \text{V}, \text{Va})_1(\text{B}, \text{Va})_2$ で表される 2 副格子モデルにより式(6)のように表した。

$$G_m^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2} = y_{\text{Fe}}^{(1)} (y_{\text{B}}^{(2)} G_{\text{Fe}, \text{B}}^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2} + y_{\text{Va}}^{(2)} G_{\text{Fe}, \text{Va}}^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2}) + y_{\text{V}}^{(1)} (y_{\text{B}}^{(2)} G_{\text{V}, \text{B}}^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2} + y_{\text{Va}}^{(2)} G_{\text{V}, \text{Va}}^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2}) + y_{\text{Va}}^{(1)} (y_{\text{B}}^{(2)} G_{\text{Va}, \text{B}}^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2} + y_{\text{Va}}^{(2)} G_{\text{Va}, \text{Va}}^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2}) + 0.333 RT(y_{\text{Fe}}^{(1)} \ln y_{\text{Fe}}^{(1)} + y_{\text{V}}^{(1)} \ln y_{\text{V}}^{(1)} + y_{\text{Va}}^{(1)} \ln y_{\text{Va}}^{(1)}) + 0.667 RT(y_{\text{B}}^{(2)} \ln y_{\text{B}}^{(2)} + y_{\text{Va}}^{(2)} \ln y_{\text{Va}}^{(2)}) + y_{\text{Fe}}^{(1)} y_{\text{V}}^{(1)} (y_{\text{B}}^{(2)} L_{\text{Fe}, \text{V}, \text{B}}^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2} + y_{\text{Va}}^{(2)} L_{\text{Fe}, \text{V}, \text{Va}}^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2}) + y_{\text{Fe}}^{(1)} y_{\text{Va}}^{(1)} (y_{\text{B}}^{(2)} L_{\text{Fe}, \text{Va}, \text{B}}^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2} + y_{\text{Va}}^{(2)} L_{\text{Fe}, \text{Va}, \text{Va}}^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2}) + y_{\text{V}}^{(1)} y_{\text{Va}}^{(1)} (y_{\text{B}}^{(2)} L_{\text{V}, \text{Va}, \text{B}}^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2} + y_{\text{Va}}^{(2)} L_{\text{V}, \text{Va}, \text{Va}}^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2}) + y_{\text{B}}^{(2)} y_{\text{Va}}^{(2)} (y_{\text{Fe}}^{(1)} L_{\text{Fe}, \text{B}, \text{Va}}^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2} + y_{\text{V}}^{(1)} L_{\text{V}, \text{B}, \text{Va}}^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2}) + y_{\text{Va}}^{(1)} L_{\text{Va}, \text{B}, \text{Va}}^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2} + y_{\text{Fe}}^{(1)} y_{\text{V}}^{(1)} y_{\text{Va}}^{(1)} (y_{\text{B}}^{(2)} L_{\text{Fe}, \text{V}, \text{Va}, \text{B}}^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2} + y_{\text{Va}}^{(2)} L_{\text{Fe}, \text{V}, \text{Va}, \text{Va}}^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2}) + y_{\text{Fe}}^{(1)} y_{\text{Va}}^{(1)} L_{\text{Fe}, \text{Va}, \text{B}, \text{Va}}^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2} + y_{\text{V}}^{(1)} y_{\text{Va}}^{(1)} L_{\text{V}, \text{Va}, \text{B}, \text{Va}}^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2}) + y_{\text{Fe}}^{(1)} y_{\text{V}}^{(1)} y_{\text{Va}}^{(1)} y_{\text{B}}^{(2)} y_{\text{Va}}^{(2)} L_{\text{Fe}, \text{V}, \text{Va}, \text{B}, \text{Va}}^{(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2} \quad (6)$$

なお、固溶領域のないホウ化物については化学量論化合物として取り扱った。

一方 Fe のような強磁性元素では、磁気変態による内部秩序の寄与が無視できない。このような変態では、その遷移温度で熱容量が最大限に達するので、どんなに多くの温度係数や温度区間を設定しても多様な熱力学モデルへ同等にその影響を取り入れることが困難である。そこで式(7)のように、非磁性項と強磁性項 G_{mag}^ϕ の和として自由エネルギーを記述した。

$$G^\phi = G_m^\phi + G_{\text{mag}}^\phi \quad (7)$$

ここで強磁性項 G_{mag}^ϕ については、Inden¹⁴⁾ が提唱し、Hillert と Jarl らが修正した式(8)によって与えられる。

$$G_{\text{mag}}^\phi = RT \cdot f(\tau) \ln(\beta + 1) \quad (8)$$

式(8)中で τ は T/T_C で定義され、 T_C は合金のキュリー温度、 β は合金のボーア磁子数で表した平均磁気モーメントを示す。また関数 $f(\tau)$ は式(9)のように表される。

$$f(\tau) = 1 - \frac{1}{A} \left\{ \frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right\} \quad (\tau < 1)$$

$$f(\tau) = -\frac{1}{A} \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right) \quad (\tau \geq 1) \quad (9)$$

さらに A は式(10)のように表せる。

$$A = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \quad (10)$$

パラメータ p は結晶構造に依存しており、fcc 構造では $p = 0.28$ 、そして bcc 構造では $p = 0.4$ である。

3. 熱力学的解析および状態図計算

本章では、各合金系に関する熱力学解析の結果およびそれらに対する考察を行う。なお熱力学的解析では、各元素の lattice stability パラメータは Dinsdale による推奨値¹⁵⁾を採用し、これらのパラメータを Table 1 に示した。

3.1 V-B 2 元系

V-B 2 元系状態図に関しては Spear ら¹⁶⁾によって先行研

Table 1 Lattice stability parameters for B, Fe and V.

Element	Phase	Lattice stability parameters (J/mol)	Temperature range (°C)	Reference
B	L	$= +40723.275 + 86.843839T - 15.6641T \ln T - 0.006864515T^2 + 6.18878 \times 10^{-7}T^3 + 370843T^{-1}$	$25 < T < 227$	(15)
		$= +41119.703 + 82.101722T - 14.9827763T \ln T - 0.007095669T^2 + 5.07347 \times 10^{-7}T^3 + 335484T^{-1}$	$227 < T < 2075$	
		$= +28842.012 + 200.94731T - 31.4T \ln T$	$2075 < T < 5727$	
	α	$= +35778.716 + 94.894864T - 15.6641T \ln T - 0.006864515T^2 + 6.18878 \times 10^{-7}T^3 + 370843T^{-1}$	$25 < T < 827$	
		$= +26864.526 + 172.584744T - 26.6047T \ln T - 7.9809 \times 10^{-4}T^2 - 2.556 \times 10^{-8}T^3 + 1748270T^{-1}$	$827 < T < 2075$	
		$= +6846.418 + 219.119244T - 31.5957527T \ln T - 0.00159488T^2 - 1.34719 \times 10^{-7}T^3 + 11205883T^{-1}$	$2075 < T < 2727$	
	(βB)	$= -7735.284 + 107.111864T - 15.6641T \ln T - 0.006864515T^2 + 6.18878 \times 10^{-7}T^3 + 370843T^{-1}$	$25 < T < 827$	
		$= -16649.474 + 184.801744T - 26.6047T \ln T - 7.9809 \times 10^{-4}T^2 - 2.556 \times 10^{-8}T^3 + 1748270T^{-1}$	$827 < T < 2075$	
		$= -36667.582 + 231.336244T - 31.5957527T \ln T - 0.00159488T^2 - 1.34719 \times 10^{-7}T^3 + 11205883T^{-1}$	$2348 < T < 2727$	
	γ	$= -21530.653 + 222.396264T - 31.4T \ln T$	$2727 < T < 5727$	
		$= +35778.716 + 94.894864T - 15.6641T \ln T - 0.006864515T^2 + 6.18878 \times 10^{-7}T^3 + 370843T^{-1}$	$25 < T < 827$	
		$= +26864.526 + 172.584744T - 26.6047T \ln T - 7.9809 \times 10^{-4}T^2 - 2.556 \times 10^{-8}T^3 + 1748270T^{-1}$	$827 < T < 2075$	
		$= +6846.418 + 219.119244T - 31.5957527T \ln T - 0.00159488T^2 - 1.34719 \times 10^{-7}T^3 + 11205883T^{-1}$	$2075 < T < 2727$	
Fe	L	$= +13625.87 + 117.57557T - 23.5143T \ln T - 0.00439752T^2 - 5.8927 \times 10^{-8}T^3 + 77359T^{-1}$	$25 < T < 1538$	(15)
		$= -10838.83 + 291.302T - 46T \ln T$	$1538 < T < 5727$	
	α	$= +1225.7 + 124.134T - 23.5143T \ln T - 0.00439752T^2 - 5.8927 \times 10^{-8}T^3 + 77359T^{-1}$	$25 < T < 1538$	
		$= -25383.581 + 299.31255T - 46T \ln T + 2.29603 \times 10^{31}T^{-9}$	$1538 < T < 5727$	
	γ	$T_{CFe}^{\alpha} = 1043, \beta_{Fe}^{\alpha} = 2.22$	$25 < T < 5727$	
		$= -236.7 + 132.416T - 24.6643T \ln T - 0.00375752T^2 - 5.8927 \times 10^{-8}T^3 + 77359T^{-1}$	$25 < T < 1538$	
V	L	$= -27097.3963 + 300.252559T - 46T \ln T + 2.78854 \times 10^{31}T^{-9}$	$1538 < T < 5727$	(15)
		$T_{CFe}^{\gamma} = -201, \beta_{Fe}^{\gamma} = -2.1$	$25 < T < 5727$	
	α	$= +12833.687 + 123.890501T - 24.134T \ln T + 0.003098T^2 + 1.2175 \times 10^{-7}T^3 + 69460T^{-1}$	$25 < T < 517$	
		$= +12796.275 + 133.835541T - 25.9T \ln T + 6.25 \times 10^{-5}T^2 - 6.8 \times 10^{-7}T^3 - 5.19136 \times 10^{-22}T^7$	$517 < T < 1910$	
		$= -19617.51 + 311.055983T - 47.43T \ln T$	$1910 < T < 3727$	
	α	$= -7930.43 + 133.346053T - 24.134T \ln T - 0.003098T^2 + 1.2175 \times 10^{-7}T^3 + 69460T^{-1}$	$25 < T < 517$	
		$= -7967.842 + 143.291093T - 25.9T \ln T + 6.25 \times 10^{-5}T^2 - 6.8 \times 10^{-7}T^3$	$517 < T < 1910$	
		$= -41689.864 + 321.140783T - 47.43T \ln T + 6.44389 \times 10^{31}T^{-9}$	$1910 < T < 3727$	
	γ	$= -430.43 + 135.046053T - 24.134T \ln T - 0.003098T^2 + 1.2175 \times 10^{-7}T^3 + 69460T^{-1}$	$25 < T < 517$	
		$= -467.842 + 144.991093T - 25.9T \ln T + 6.25 \times 10^{-5}T^2 - 6.8 \times 10^{-7}T^3$	$517 < T < 1910$	
		$= -34189.864 + 322.840783T - 47.43T \ln T + 6.44389 \times 10^{31}T^{-9}$	$1910 < T < 3727$	

究に対する検討が行われている。これによればこの 2 元系は bcc の α 相と β -rhombohedral 相(βB)以外に V_3B_2 , VB, V_5B_6 , V_3B_4 , V_2B_3 , VB_2 および液相から構成されている。また Spear ら¹⁶⁾は、この 2 元系の液相線の計算も行っている。一方、状態図に関する実験的研究は主として Nowotny ら¹⁷⁾, Rudy, Windisch¹⁸⁾ により行われている。Rudy, Windisch¹⁸⁾ によれば V に対する B の固溶度はきわめて小さく、1~2 at% 以下であると考えられている¹⁷⁻¹⁹⁾。これに対して B に対する V の溶解度は実測されていないため、本研究では B の一次固溶体は純物質と仮定して解析を行った。

この 2 元系に生成するホウ化物については、まず V_3B_2 相は VB 相と液相の包晶反応(1900°C, 液相の B 濃度 26 at%)

により、VB 相は液相と V_2B_3 相との包晶反応(2570°C, 液相の B 濃度 47 at%) により生成する¹⁸⁾。 V_3B_4 相は Moskowitz²⁰⁾ により初めて観察されたが、この相は Spear, Gilles²¹⁾ により V_2B_3 相と液相との間の包晶反応により形成されると考えられている。この反応の詳細は不明であるが、 V_2B_3 相の融点の推定値²¹⁾から 2640°C, 液相の B 濃度 54 at%¹⁸⁾とされている。 V_5B_6 , V_3B_4 相についてはアーク溶解後 2027°C で熱処理した試料中に VB 相と V_3B_4 相とともに観察された²¹⁾。この相は VB 相と V_3B_4 相から $1727 \pm 27^\circ\text{C}$ 前後で包晶反応により生成したと推定されている¹⁶⁾。一方 V_3B_4 相についても同様の方法で確認されているが、その生成反応は 2667°C で VB_2 相と液相による包晶反応であると考えられ

ている¹⁶⁾. VB_2 相の融点の実験値にはばらつきがみられるが, これは高温での実験中に混入する不純物の影響によるものと考えられる. Spear ら¹⁶⁾はこれらの融点の中で最も高温の Rudy, Windisch¹⁸⁾ による値 (2747°C) を採用している.

一方, この 2 元系のホウ化物に関する熱力学的性質については実験的な報告がほとんどないが, VB_2 相の生成エンタルピーは Spear ら^{22,23)} および Topor, Kleppa²⁴⁾ により測定されている. これらの実験値はおおよそ -67.9 から -74.1 kJ/mol の範囲内に収まっている. またホウ化物の生成エントロピーについては Spear ら^{16,23)} による他の元素のホウ化物の値や, Kaufman²⁵⁾ によるデバイ関数を用いた推定が行われている. しかしこれらはいずれも推定の域を出ていないことから, 本研究では, はじめに第一原理計算によりホウ化物の絶対零度における生成エンタルピーを計算した. さらにその温度依存性については, 合金の中央組成で生ずる VB 相の生成エントロピーの値 (-2.51 J/mol $\cdot$ K)¹⁶⁾ を参考にしながら, 相境界, 特に不変系反応温度の値が再現できるように決定した.

第一原理計算によるホウ化物の生成エンタルピーの値を Table 2 に示した. V_3B_2 , VB, V_3B_4 , VB_2 相については Villars²⁶⁾ によってまとめられた結晶構造データを用いて計算を行った. このうち VB_2 相は 2.2 でも述べたように, この構造が金属格子と B 副格子の両方に空孔が入る NbB_2 相と同じ結晶構造をもつこと, また 3 元系状態図中にこの 2 元系化合物の組成幅が報告されていることなどの実験事実から, 2.1 で述べた方法によってこの構造の基底状態解析を全組成範囲で行い, 生成エンタルピーの組成依存性を調べた. このときの基底状態を構成する規則構造の結晶構造と生成エネルギーの計算値を Table 2 に, また生成エネルギー-組成図を Fig. 1 に示した. この図において実線は, 熱力学解析に得られた Table 4 の熱力学パラメータを用いて計算した結果である. VB_2 の化学量論組成 (66.667 at%B) における生成エンタルピーは -74.2 kJ/mol であり, 前述した実測値の範囲内にほぼ収まっていることから, 本計算におけるホウ化物

Table 2 A comparison between the calculated and experimental thermodynamic parameters in the V-B binary system.

System	Phase	Space group	Composition, mol%B	Enthalpy of formation, kJ/mol	
				First-principles calculations	Experimental and estimated ^{22,23)} values
V-B	V_3B_2	$Im\bar{3}m$	40	-71.9	-66.2
	VB	$Cmcm$	50	-84.7	-69.3
	V_3B_4	$Immm$	57.143	-81.7	-69.5
		$P6/mmm$	0	+46.4	
		$C2/m$	33.333	-54.3	
		$P6/mmm$	66.667	-74.2	
	VB_2	$C2/m$	75	-53.1	> -74.1
		$Cmcm$	80	-38.5	< -67.9
		$C2/m$	85.714	-14.0	
		$C2/m$	90.909	+15.2	
		$P6/mmm$	100	+74.3	

Table 3 The calculated thermodynamic parameters of ternary borides.

System	Phase	Space group	Composition, mol%B	Calculated enthalpy of formation, kJ/mol
(Fe, V) $_2$ B		$I4mcm$	0	-29.0
		$Amm2$	12.500	-30.8
		$Cmcm$	25	-39.3
		$Cmc2_1$	50	-48.1
		$Cmcm$	75	-51.7
		$Amm2$	87.500	-53.3
(Fe, V) $_3$ B $_2$		$I4mcm$	100	-54.9
		$P4/mbm$	0	-18.8
		$Cmmm$	33.333	-46.3
		$P4/mbm$	66.667	-64.1
		$Imma$	83.333	-68.5
		$I4/m$	91.667	-70.5
Fe-V-B		$P4/mbm$	100	-71.9
		$Immm$	0	-24.6
		$C2/m$	11.111	-33.9
		$C2/m$	16.667	-38.5
		$C2/m$	22.222	-43.1
	(Fe, V) $_3$ B $_4$	$Immm$	33.333	-51.4
(Fe, V) $_2$ B $_2$		$Immm$	55.556	-62.2
		$Pmnm$	66.667	-67.4
		$Pmnm$	83.333	-74.6
		$Immm$	100	-81.7
		$P6/mmm$	0	-6.5
		$C2/m$	20	-23.9
(Fe, V) $_2$ B $_2$		$Imma$	33.333	-32.4
		$P6/mmm$	50	-43.1
		$P6/mmm$	75	-58.9
		$P6/mmm$	100	-74.2

Fig. 1 Variation of the enthalpy of formation for V-B binary borides with composition.

Table 4 Optimized thermodynamic parameters of the binary and ternary systems.

System	Phase	Thermodynamic parameters (J/mol)	Reference	System	Phase	Thermodynamic parameters (J/mol)	Reference	
V-B	L	${}^0L_{V,B}^L = -155085 - 20T$	Present work	Fe-V	L	${}^0L_{Fe,V}^L = -35963 + 10.489T$	(27)	
		${}^1L_{V,B}^L = -7000$				${}^1L_{Fe,V}^L = -4935 + 6.29T$		
		${}^2L_{V,B}^L = +90000 - 10T$				${}^0T_{C_{Fe,V}:Va}^\alpha = -110, \beta_{Fe,V:Va}^\alpha = -2.26$		
	α	${}^0L_{V,B}^\alpha = -100000$			${}^1T_{C_{Fe,V}:Va}^\alpha = +3075$			
	V_3B_2	${}^0G_{V:B}^{V_3B_2} - 0.6^\circ G_V^\alpha - 0.4^\circ G_B^{(\beta B)} = -71907 + 3.1T$			${}^2T_{C_{Fe,V}:Va}^\alpha = +808$			
	VB	${}^0G_{V:B}^{VB} - 0.5^\circ G_V^\alpha - 0.5^\circ G_B^{(\beta B)} = -84719 + 2.27T$			${}^3T_{C_{Fe,V}:Va}^\alpha = -2169$			
	V_5B_6	${}^0G_{V:B}^{V_5B_6} - 0.454^\circ G_V^\alpha - 0.546^\circ G_B^{(\beta B)} = -84260 + 2.13T$			${}^0L_{Fe,V:Va}^\alpha = -21427 + 6.846T$			
	V_3B_4	${}^0G_{V:B}^{V_3B_4} - 0.429^\circ G_V^\alpha - 0.571^\circ G_B^{(\beta B)} = -81665 + 0.88T$			${}^1L_{Fe,V:Va}^\alpha = -7345 + 1.509T$			
	V_2B_3	${}^0G_{V:B}^{V_2B_3} - 0.4^\circ G_V^\alpha - 0.6^\circ G_B^{(\beta B)} = -79000 + 0.1T$			${}^1L_{Fe,V:Va}^\gamma = -15260 + 1.765T$			
	VB ₂	${}^0G_{V:B}^{VB_2} - 0.333^\circ G_V^\alpha - 0.667^\circ G_B^{(\beta B)} = -74225 + 0.2T$			${}^0G_{Fe,V:Va}^\sigma = -163218 + 39T$			
		${}^0G_{Va:B}^{VB_2} - 0.667^\circ G_B^{(\beta B)} = +49554$			${}^0G_{Fe,V:Va}^\sigma = -183967 - 43.718T$			
		${}^0G_{V:Va}^{VB_2} - 0.333^\circ G_V^\alpha = +15464$		${}^0G_{Fe:B}^{(Fe,V)_2B} - 0.667^\circ G_{Fe}^\alpha - 0.333^\circ G_B^{(\beta B)} = -28980 + 2.47T$				
		${}^0G_{Va:Va}^{VB_2} = +100T$		${}^0G_{V:B}^{(Fe,V)_2B} - 0.667^\circ G_V^\alpha - 0.333^\circ G_B^{(\beta B)} = -54932 - T$				
		${}^0L_{V:Va}^{VB_2} = -74511.1 + 22T$		${}^0L_{Fe,V:B}^{(Fe,V)_2B} = -40000 + 40T$				
		${}^0L_{V:B,Va}^{VB_2} = -91863 + 32T$		${}^1L_{Fe,V:B}^{(Fe,V)_2B} = -19000$				
		${}^1L_{V:B,Va}^{VB_2} = +40528 - 15.3105T$		${}^0G_{Fe:B}^{(Fe,V)_3B_2} - 0.6^\circ G_{Fe}^\alpha - 0.4^\circ G_B^{(\beta B)} = -18823$				
		Fe-B		L	${}^0L_{Fe,B}^L = -140000 + 24.54T$	(Fe, V) ₃ B ₂	${}^0L_{Fe,V:B}^{(Fe,V)_3B_2} = -41000 + 3.4T$	Present work
					${}^1L_{Fe,B}^L = +5020$		${}^1L_{Fe,V:B}^{(Fe,V)_3B_2} = -10000$	
${}^2L_{Fe,B}^L = +34444$	${}^0G_{Fe:B}^{(Fe,V)_3B_4} - 0.429^\circ G_{Fe}^\alpha - 0.571^\circ G_B^{(\beta B)} = -24590$							
α	${}^0L_{B,Fe:Va}^\alpha = -79000 + 30T$		(Fe, V) ₃ B ₄	${}^0L_{Fe,V:B}^{(Fe,V)_3B_4} = -27500 + 5T$	Present work			
	${}^1L_{B,Fe:Va}^\alpha = -37000$			${}^1L_{Fe,V:B}^{(Fe,V)_3B_4} = -11000 + 2.5T$				
γ	${}^0L_{B,Fe:Va}^\gamma = -48000 + 24T$		Fe-V-B	${}^0G_{Fe,V:B_2}^{(Fe,V)_2B} - 0.333^\circ G_{Fe}^\alpha - 0.667^\circ G_B^{(\beta B)} = -6497$				
	${}^1L_{B,Fe:Va}^\gamma = -23000$			${}^0L_{Fe,V:B_2}^{(Fe,V)_2B} = -13000 + 8.9T$				
Fe ₂ B	${}^0G_{Fe:B}^{Fe_2B} - 0.333^\circ G_{Fe}^\alpha - 0.667^\circ G_B^{(\beta B)} = -28980 + 2.47T$		(Fe, V) ₂ B	${}^1L_{Fe,V:B_2}^{(Fe,V)_2B} = -10000$				
	$T_{C_{Fe:B}}^{Fe_2B} = 1018, \beta_{Fe:B}^{Fe_2B} = 1.91$			VB		${}^0G_{Fe:B}^{VB} - 0.5^\circ G_{Fe}^\alpha - 0.5^\circ G_B^{(\beta B)} = 0$		
	FeB		${}^0G_{Fe:B}^{FeB} - 0.5^\circ G_{Fe}^\alpha - 0.5^\circ G_B^{(\beta B)} = -36709 + 3.25T$	FeB		${}^0G_{V:B}^{FeB} - 0.5^\circ G_V^\alpha - 0.5^\circ G_B^{(\beta B)} = 0$		
$T_{C_{Fe:B}}^{FeB} = 600, \beta_{Fe:B}^{FeB} = 1.03$								

の熱力学量の計算は妥当であると考えられる。V₃B₂, VB, V₃B₄ 相に関する生成エンタルピーの計算値もこの図に示したが、V₅B₆ 相と V₂B₃ 相については第一原理計算に必要な詳細な結晶構造データが報告されていないので、おもに相境界の実測値から CALPHAD 法を用いて生成エネルギーを決定した。これらのホウ化物の生成エネルギーと Spear ら¹⁶⁾ の報告による相境界、および Rudy, Windisch¹⁸⁾ による熱分析などの方法で求められた相境界から決定した V-B 2 元系の熱力学パラメータを Table 4 にまとめた。またこの 2 元系に関する相領域の実験結果を Fig. 2(a) に、計算した 2 元系状態図を Fig. 2(b) に示した。計算では、不変系反応温度や液相線は Spear ら¹⁶⁾ の報告している結果にほぼ一致させることができた。一方、このようにして決定したホウ化物の生成エンタルピーは、たとえば V₃B₂ 相や VB₂ 相については Spear ら¹⁶⁾ が推定した値にだいたい一致したが、VB 相や V₅B₆ 相については十分な精度で合わせることができなかった。

た。この点については、V-B 2 元系ホウ化物の比熱測定等の実測を行うとともに、格子振動の計算などによる理論的な考察が今後必要であると考えられる。

3.2 Fe-B 2 元系

Fe-B 2 元系は、液相(L), Fe 側一次固溶体 bcc 相(α), (δ)および fcc 相(γ), β -rhombohedral 相(βB), ホウ化物である Fe₂B 相, FeB 相から構成されている。この 2 元系に関する熱力学的解析は本研究グループ⁷⁾によりすでに行われているので、その結果を採用した。この 2 元系の熱力学パラメータを Table 4 に示し、計算状態図を Fig. 3 に示した。

3.3 Fe-V 2 元系

Fe-V 2 元系は、液相(L), bcc 相(α), Fe 側一次固溶体(δ)および fcc 相(γ), σ 相から構成されている。この 2 元系については Kumar, Raghavan²⁷⁾ による熱力学的解析の結果

Fig. 2 The V-B binary phase diagram of (a) experimental, (b) calculated.

を採用した. この 2 元系は高温で全率固溶体となり, また約 1252°C 以下になると非磁性で非常に脆い TCP 相である σ 相が生成することが知られている. この 2 元系を記述する熱力学パラメータを Table 4 に, また計算状態図を Fig. 4 に示した.

3.4 Fe-V-B 3 元系の熱力学的解析

Fe-V-B 3 元系の相平衡に関しては Kuz'ma ら²⁸⁾が光学顕微鏡による組織観察, X 線回折により 800°C における等温断面状態図を詳細に調べている. この研究によれば V_3B_2 相については 5 mol%, V_3B_4 相については 30 mol%程度 Fe が固溶する. また Fe-B 2 元系ホウ化物については, V は

Fe_2B および FeB へは 5 mol%程度固溶するが, この 3 元系に固有の化合物は報告されていない.

これらの相境界に関する実験値に加えて, 本研究では 2 元系ホウ化物相互の固溶に伴う生成エネルギーの変化を 2.1 で述べた方法によって計算した. $(\text{Fe}, \text{V})_2\text{B}$, $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{B}_2$, $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{B}_4$, $(\text{Fe}, \text{V})\text{B}_2$ の各ホウ化物について, 基底状態の規則構造とその生成エンタルピーの計算値を Table 3 に示した. 本研究では, これらのホウ化物の生成エネルギーおよび Kuz'ma ら²⁸⁾による 800°C における相領域の実測結果を用いて熱力学パラメータを決定し, その結果を Table 4 にまとめた. また Fig. 5(a), (b)には $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{B}_2$ と $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{B}_4$ についての生成エンタルピー-組成曲線を計算例として図示し

Fig. 3 The calculated Fe-B binary phase diagram.

Fig. 4 The calculated Fe-V binary phase diagram.

た. 図中の四角は Table 3 の第一原理計算の結果で, 実線は Table 4 に示した熱力学パラメータを用いて計算した結果である.

Fig. 6 に 800°C における等温断面状態図の計算結果を実測値と共に示した. この図で VB 相と FeB 相は同じ 1 対 1 の組成であるが結晶構造がそれぞれ B_f 構造 (VB 相), B27 構造 (FeB 相) と異なるので, その表記を区別した. Fe-V-B 3 元系はホウ化物や化合物相が複雑な相平衡を形成するが, ホウ化物相に Fe が固溶し広い組成領域で安定に存在している点など, 計算結果は組織の観察結果とよく対応していることがわかる. この熱力学パラメータを用いて 1000, 1200, 1400, 1600°C における Fe-V-B 3 元系状態図を計算した結果を Fig. 7(a) から (d) に示した. 温度が上昇しても固相間の相平衡には大きな変化が見られないが, 1400°C では Fe-B 側に加えて Fe-V 側にも液相が生成していることがわかる. このような傾向は, B を含む Fe-Ti-B, Fe-Nb-B⁶⁾ などの Fe 合金にしばしば観察されるもので, B が添加されることによってアモルファス形成傾向が促進されることと関連があると考えられる.

Fig. 5 Variation of the enthalpy of formation of (a) $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{B}_2$, (b) $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{B}_4$ with composition.

Fig. 6 The calculated isothermal section diagram of the Fe-V-B system at 800°C, compared with the experimental phase fields.

液相面の計算結果を Fig. 8(a) に示した. 3 元系の液相に関する熱力学の性質は全く知られていないので, この計算では各 2 元系パラメータだけを用いた. ここで液相の 3 元系