

入門講座

状態図(相変態編)—自信を持って使うための熱力学的基礎-4

状態図計算プログラムの解説

Introduction to the Computational Thermodynamics

阿部太一

Taichi Abe

物質・材料研究機構 計算科学センター
主任研究員

1 はじめに

近年、状態図の計算、相変態および析出挙動の熱力学的解析などを目的として、熱力学計算ソフトウェアが広く使われるようになってきた。そして、熱力学計算のためのデータベースも種々の実用合金系について整備されてきており、その適用範囲は急速に広がってきている。さらに、Unix用のThermo-Calc Classic (TCC) ではログファイルの作成や煩雑なコマンドの入力が必要であったが、Windows OS用のThermo-Calc Windows (TCW) やPANDATなどGUIの優れたソフトウェアの登場により、複雑なコマンド入力に煩わされることなく、比較的簡単に相平衡計算を行うことができるようになってきた。しかし、それは一方で、計算に用いられているパラメータの有無やその適用温度・適用組成範囲などの重要な点を意識せずに、計算結果が得られることをも意味しており、計算結果を過信する、または盲目的に信じることにつながりかねない。たとえば3元系合金の状態図を計算する場合、そこに含まれる相が既知であることに加え、それらの相に対する三元系のパラメータと含まれる3つの2元系のパラメータが必要となる。そして、実用鋼のように10種類近くの元素からなる合金では、各相の自由エネルギーを求めるのに必要となるパラメータの組合せが膨大な数に上ることになる。現在、CALPHAD法による状態図のアセスメントや熱力学データベースの構築が精力的に進められており、実験データが十分にそろっていれば、十分な精度で、各相の自由エネルギー関数を決めることができるが、実用合金のような多元合金の場合には、必ずしも必要な全ての実験データがそろっているとは限らない。さらに、熱力学データベースに無い元素を含む多元系合金の相平衡を計算する場合には、文献を探し自からパラメータを入力する必要もあるだろう。また、計算結果と実験結果が異なる場合には、データベース中のパラメータの再検討が必要となるだろう。

本稿では、そういった場合に必要となる、状態図計算ソフトウェアで用いられている熱力学モデルについての知識やパラメータの入力方法、そして、熱力学計算における問題点や注意点について述べることにする。現在、複数の熱力学計算ソフトウェアが市販されており、それらにはそれぞれ特徴があり、それぞれに特有の計算テクニックがあるが、ここでは、現在、最も広く用いられているThermo-Calcを中心に取り上げる。その他の熱力学計算ソフトウェアについては、代表的なものについて販売・開発元のウェブサイト¹⁻⁴⁾を上げておいたが、CALPHADの特集号(2002年、26巻、2号)においても各ソフトウェアについて詳細な解説がなされており、そちらもご参照いただきたい。また、熱力学計算ソフトウェア間の比較については、たとえば山下による解説⁵⁾が参考になるだろう。

2 計算に用いられている熱力学モデル

2.1 不規則相(固溶体、液相)の自由エネルギー

元素A, Bからなる二元系の不規則相の自由エネルギーは(1)式⁶⁾で表される。

$$G_m^a = \sum_{i=A}^B {}^0H_i^{\text{SER}} \\ = \sum_{i=A}^B x_i ({}^0G_i^a - {}^0H_i^{\text{SER}}) + RT \sum_{i=A}^B x_i \ln x_i + {}^{\text{ex}}G_m^a \cdots \cdots (1)$$

ここで x_A , x_B , R , T は、それぞれ、元素AとBのモル分率、気体定数、温度である。右辺第一項は成分の自由エネルギーで、 ${}^0G_A^a$, ${}^0G_B^a$ は結晶構造 α の元素A, Bの1モルあたりの自由エネルギーである。 ${}^0H_i^{\text{SER}}$ はエンタルピーの基準値であり、純物質 i の298.15K、 10^5 Paにおける安定相のエンタルピーである(リンに対しては白リンが基準となっているがこれは唯一の例外である)。結晶構造 α の純物質 i の自由エネルギー

ーは、(2) 式により与えられている⁷⁾。

$${}^0G_i - {}^0H_i^{\text{SER}} = a + bT + cT \ln(T) + \sum d_n T^n + G_{\text{Pres}} \quad (2)$$

ここで、 a 、 b 、 c 、 d_n は定数、 G_{Pres} は圧力依存項で詳細は2.4節で述べる。定圧比熱は、

$$C_p = -c - \sum n(n-1) d_n T^{n-1} \quad (3)$$

で与えられ、実験値にあわせて決められているが、液相に関しては低温側 ($0.5 \cdot T_m$ 以下) と高温側 ($1.5 \cdot T_m$ 以上 (T_m は融点)) で固相 (最安定相) の比熱との差が小さくなるように条件が課されている⁸⁾。これは、低温側で液相のエントロピーが固相のエントロピーよりも小さくなる (Kauzmann パラドックス)、または高温側では逆になることを避けるための条件である。

1式中の右辺第二項は、混合のエントロピー。第三項は、過剰自由エネルギー項で Redlich-Kister 級数を用いて (4) 式で与えられている。

$${}^{\text{ex}}G_m^a = x_A x_B \sum_{v=0}^N {}^vL_{A,B}^a (x_A - x_B)^v \quad (4)$$

たとえば、 $N=3$ まで展開すると、

$${}^{\text{ex}}G_m^a = x_A x_B [{}^0L_{A,B}^a + {}^1L_{A,B}^a (x_A - x_B) + {}^2L_{A,B}^a (x_A - x_B)^2 + {}^3L_{A,B}^a (x_A - x_B)^3] \quad (5)$$

となる。 $N=0$ の場合には正則溶体モデルと一致するため、 ${}^0L_{A,B}^a$ をレギュラーパラメータと呼び、濃度依存性を表すそれ以降 ($N=1, 2, 3, \dots$) のパラメータをサブレギュラーパラメータと呼ぶ。さらに、A-B-C 三元系の場合には、(6) 式で表される三元系の過剰自由エネルギー項を (4) 式に加える。

$${}^{\text{ex-ter}}G_m^a = x_A x_B x_C [x_A {}^0L_{A,B,C}^a + x_B {}^1L_{A,B,C}^a + x_C {}^2L_{A,B,C}^a] \quad (6)$$

実際に (5) 式、(6) 式にあわせてパラメータを入力する場合には、A、B、C がアルファベット順であること (たとえば Fe-Ni-Cr 系であれば、A=Cr、B=Fe、C=Ni となる)、そして、パラメータ L の左肩の数字は、1, 2, 3 の順ではなく、0, 1, 2 であることに注意が必要である。(4) ~ (6) 式中の L の温度依存性は次式で表される。

$${}^vL_{A,B}^a = a + bT + cT \ln(T) \quad (7)$$

ここで、 a 、 b 、 c は定数である。定数 c は、過剰比熱に相当するが、実験データが少ないこともあり、0 と仮定されている場合が多く (Kopp-Neumann 則⁹⁾ と呼ばれる)、その場合には、同一温度の純物質を基準にすると混合のエントルピー

は温度に依存性しない (実際には短範囲規則度の効果により温度依存性がある)。

状態図の熱力学的アセスメントと称している作業は、4式の ${}^vL_{A,B}^a$ や (6) 式の ${}^vL_{A,B,C}^a$ を実験値を最もよく再現できるように決定する作業であり、データベースには、これらのパラメータが収録されている。パラメータの最適化を行うためには、TCC であれば PARROT モジュール、FactSage では OptiSage が用意されている。

2.2 規則相の自由エネルギー

B2、 σ 、炭化物などの規則相や侵入型固溶元素を含む不規則相の自由エネルギーは、副格子モデル^{10,11)}により表される。副格子の数や副格子上の原子サイトの比など、副格子の分け方によって、自由エネルギーの記述は異なるが、ここでは図1に示すB2構造を持つAB化合物を例に考えることにする。B2相に対しては、BCC格子をAが優先的に占める副格子1とBが優先的に占める副格子2に分けることができる。全原子数を1モルとすると、副格子1と副格子2の格子サイトは、それぞれ1/2モルとなり、B2化合物の自由エネルギーは、(8) 式で与えられる。

$$G_m^{\text{B2}} = \sum_{i=A}^B \sum_{j=A}^B y_i^{(1)} y_j^{(2)} {}^0G_{ij}^{\text{B2}} + \frac{RT}{2} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=A}^B y_i^{(j)} \ln y_i^{(j)} + {}^{\text{ex}}G_m^{\text{B2}} \quad (8)$$

ここで、 $y_i^{(j)}$ は、副格子 j 上の元素 i の濃度である。 ${}^0G_{A:B}^{\text{B2}}$ はB2化合物の自由エネルギー (副格子1はA、副格子2はBのみで占められている) であり、コロンは副格子が異なることを表している。そして、 ${}^0G_{A:A}^{\text{B2}}$ と ${}^0G_{B:B}^{\text{B2}}$ は、副格子1と2が共に同じ元素で占められた場合の自由エネルギーで、BCC構造を持つ純物質A、Bの自由エネルギー ((1) 式における ${}^0G_A^a$ 、 ${}^0G_B^a$) に相当する。過剰自由エネルギー項は、

$${}^{\text{ex}}G_m^{\text{B2}} = \sum_{i=A}^B [y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_i^{(2)} {}^0L_{A,B,i} + y_i^{(1)} y_A^{(2)} y_B^{(2)} {}^0L_{i,A,B}] + y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_A^{(2)} y_B^{(2)} {}^0L_{A,B,A,B} \quad (9)$$

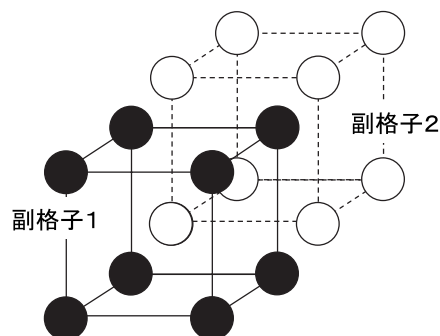


図1 B2金属間化合物の結晶構造と副格子

で表される。ここで、 ${}^0L_{A,B;i}$ は、副格子2が元素*i*のみで占められた時の副格子1上のAとBの混合の自由エネルギーを表している。 ${}^0L_{iA,B}$ も同様に、副格子2上のAとBの混合の自由エネルギーとなる(同じ副格子上で混ざり合ったときの過剰自由エネルギーで $n=0$ であるので、これらをレギュラーパラメータと呼ぶ)。 ${}^0L_{A,B;i}$, ${}^0L_{iA,B}$, ${}^0L_{A,B;A,B}$ の左肩の0は、Redlich-Kister級数の第一項($v=0$)を表しており、(4)式のように、より高次の項($v=1, 2, \dots$)を用いることは可能であるが、実際に必要となる例は少ないようである。右辺第二項は、レシプロカルパラメータと呼ばれ、2つの副格子に同時に混合を許した場合の過剰自由エネルギーである。A2/B2やA1/L1₀の規則-不規則変態に対しては、短範囲規則度による寄与に相当することが示されている¹²⁾。

元素AとBが副格子1と副格子2上で同じように混ざり合った場合には、副格子の区別がなくなるため、(8)式はBCC固溶体の自由エネルギー(1式)と一致しなければならない。この点を保証するためには、(8)式を用いて、規則化した場合と不規則化した場合について計算し、両者の差を規則化の自由エネルギーと定義すればよい。すなわち、規則化の自由エネルギーは、

$$\Delta G_m^{ord} = G_m^{sub}(y_i) - G_m^{sub}(y_i = x_i) \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 $G_m^{sub}(y_i)$ は規則化した場合($y_i^{(1)} \neq y_i^{(2)} \neq x_i$)の自由エネルギー、 $G_m^{sub}(y_i = x_i)$ は不規則化した場合の自由エネルギーで、共に(8)式を用いて与えられる。

したがって、規則-不規則変態が生じる場合の自由エネルギーは、不規則相の自由エネルギーに(10)式で表される規則化の自由エネルギーを加えて、次式で与えられる。

$$G_m^{ord} = G_m^{dis}(x_i) + \Delta G_m^{ord} \quad \dots\dots\dots (11)$$

規則-不規則変態温度以上では、 $y_i^{(1)} = y_i^{(2)} = x_i$ であるため第一項は第二項と同じ値($\Delta G_m^{ord} = 0$)をとることになり、(11)式は1式で与えられる不規則相の自由エネルギーに一致する。

(10)式を定義するには、TCCでは、GIBBS-ENERGY-SYSTEMモジュールのAMEND-PHASE-DESCRIPTIONコマンドのDISORDER-PARTオプションを用いて、たとえばL1₀相に対してFCC相を不規則相と定義するには、AMEND-PHASE-DESCRIPTION L10 DISORDER-PART FCCと入力する。

単相域の幅が極端に狭い化合物や結晶学的データが限られている化合物、相境界が狭く実験値の信頼性が低いなどの場合には、その化合物は化学量論化合物として取り扱われることが多い((8)式でAとBの混合を許さない場合に相当する)。化合物の化学式をA_pB_qとすると、自由エネルギーは(12)式

で表される。

$$G_m^{ApBq} = (p+q) {}^0G_{ApBq} + p {}^0G_A + q {}^0G_B \quad \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 ${}^0G_{ApBq}$ は化合物の生成自由エネルギーである。このときに、原子1モル($p+q=1$)としている場合と化合物1モルとしている場合があり、パラメータを入力するときには、注意が必要である。たとえば、B2化合物に対しては、 $p=q=0.5$ (原子1モル)と $p=q=1$ (化合物1モル)の場合がある。

2.3 磁気過剰自由エネルギー

鉄(Fe)やマンガン(Mn)など磁性相の場合には、磁気過剰自由エネルギーを(1)式に加える必要がある。磁気過剰自由エネルギーは、Hillert-Jarlのモデル¹³⁾を用いて次式で与えられる。

$$G_{mag} = RT \ln(\beta + 1) g(\tau) \quad \dots\dots\dots (13)$$

ここで、 τ はキュリー温度 T_C (またはネール温度)で規格化された温度 $\tau = T/T_C$ であり、 $g(\tau)$ は、

$$g(\tau) = 1 - \frac{79\tau^{-1}}{14} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) / D \quad (\tau < 1)$$

$$g(\tau) = - \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right) / D \quad (\tau > 1)$$

$$D = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \quad \dots\dots\dots (14)$$

で与えられる。 p は、BCC構造では0.28、その他の構造に対しては0.28が用いられる。

β はボーア磁子で規格化された一原子あたりの磁気モーメントである。キュリー温度(ネール温度)、磁気モーメントは、それぞれ組成依存性の関数として表されている。たとえばA-B-C三元合金では、

$$T_C = x_A {}^0T_A + x_B {}^0T_B + x_C {}^0T_C + x_A x_B T_{A,B} + x_A x_C T_{A,C} + x_B x_C T_{B,C} + x_A x_B x_C T_{A,B,C}$$

$$\beta = x_A {}^0\beta_A + x_B {}^0\beta_B + x_C {}^0\beta_C + x_A x_B \beta_{A,B} + x_A x_C \beta_{A,C} + x_B x_C \beta_{B,C} + x_A x_B x_C \beta_{A,B,C} \quad \dots\dots\dots (15)$$

となる。ここで、 0T_i , ${}^0\beta_i$ は、純物質のキュリー温度(ネール温度)、磁気モーメントである。反強磁性相の場合には反強磁性因子^{14, 15)}として、磁気モーメントとネール温度に

BCCでは-1、BCC以外の相には-1/3が掛けられている。これは、反強磁性体と強磁性体を含む固溶体相の磁気モーメントと変態温度の組成依存性を滑らかにつなぐための係数である。

2.4 自由エネルギーの圧力依存性

液相と固相の自由エネルギーの圧力依存項は、Murnaghanモデル¹⁶⁾を用いて、次式で与えられる。

$$G_{\text{Pres}} = \frac{V_0 e^{A(T)}}{K(n-1)} \left[(1+nKP)^{1-\frac{1}{n}} - 1 \right] \dots\dots\dots (16)$$

ここで、 P は圧力(Pa)、 V_0 、 K 、 n は、それぞれ圧力が0Paのときの、体積、圧縮率、体積弾性率の圧力微分に相当する。純物質に対しては、 A は温度のみの関数となり、

$$A(T) = a_0 T + a_1 T^2/2 + a_2 T^3/3 + a_3 T^{-1} \dots\dots\dots (17)$$

で与えられる。ここで、 a_i は定数である。同様に、 K の温度依存性は、 $K_0 + K_1 T + K_2 T^2$ と表される。同様に V_0 、 n も温度依存性を持つと考えられるが、現在のSGTE-Pureデータベース^{9,17)}では、これらは定数として取り扱われている。さらに、合金化した場合には組成依存性も考慮しなければならないだろう。しかし、 P の係数(K_0)は、通常 10^{-12} 程度の値であるため、(16)式から明らかなように、1気圧(10^5 Pa)近傍またはそれ以下では、自由エネルギーの圧力依存性は小さいことを表している。Murnaghanモデルのほかに、Thermo-Calcにおける圧力依存性の取り扱いには、Groverのモデル¹⁸⁾も提案されている。

3 パラメータの入力と状態図計算の流れ

Thermo-Calcのデータベースのファイル形式には、拡張子がTDBとTDCの二種類があり、TDBファイルは、テキストエディタでファイルの内容を見ることができる。PANDATのデータベースファイルの形式もThermo-Calcと同じである(データベースファイルの最後にリファレンスリストが付いていると、PANDATではエラーメッセージが出るが計算に支障は無い)。慣れてくれば、これらの既存のデータベースファイルを参考にして、自身でデータベースファイルを書き、ユーザーデータベースとして使うこともできるが、実際には足りないパラメータを追加したり、文献中のパラメータを使って計算したりする場合のほうが多いだろう。

ここでは、TCCにおける具体的なコマンド入力例として、Appendix1にFe-クロム(Cr)二元系の各相のパラメータの入力と状態図計算の例を示す。計算の手順はTCCのExample4¹⁹⁾とほぼ同じだが、パラメータ^{20,21)}をデータベース

(SSOL2)から入力するのではなく、直接入力するようにしてある。状態図計算の手順は、大きく次の3つに分けられる：1) 合金系の定義とデータの取得(DATABASE-RETRIEVEモジュール)、2) 相平衡計算の実行(POLY-3モジュール)、3) グラフの描画(POSTモジュール)。ここで例として取り上げたFe-Cr二元系状態図は、二相分離、 γ ループ、金属間化合物、液相線/固相線からなっており、TCCで平衡状態図を計算するには、あらかじめ二相分離を定義し、計算の初期値を一つまたは複数選ばなければならないなど、あらかじめ大体の状態図の形を知らなければならない。一方でPANDATでは特別な設定無しにFe-Cr状態図を書くことができる。これは、Thermo-Calcが一点の初期値から状態図を計算するのに対して(ADD-INITIAL-EQUILIBRIUMコマンドで初期値を追加することができるが)、PANDATでは多くの初期値(通常4)を用いて状態図を計算していることが理由の一つである。もし両方のソフトウェアをお持ちの場合には試していただきたい。

Thermo-Calcでは、使うことができるコマンドやコマンドのオプションも多く複雑であるため、HELP機能が用意されている。各モジュールで“?”と入力することで、そのモジュールで使えるコマンドを一覧できる。各コマンドの意味が分からなくなった場合には、HELP“コマンド名”と入力すればよい。コマンドのオプションが分からなくなった場合には、オプションの入力時に“?”を入力することで、選べるオプションのリストが表示される。また、コマンド入力の際には、短縮形を用いるのが便利である。短縮形は、そのコマンドがそのモジュール内で特定できる長さまで短縮できる(Appendix1ではコマンドの短縮形を使わずに書いてある)。たとえば、ENTER-PARAMETERコマンドは、ENTER-PHASEコマンドと区別できる“E-PA”まで短縮して入力できる。TCCの使用法については、分かりやすいマニュアル^{19,22)}がインターネット上で公開されており、あわせてご参照いただきたい。

4 計算における留意点

各パラメータには有効な温度範囲が設定されている。たとえば、Appendix1中のBCC相のパラメータは、ENTER-PARAMETER G(BCC_A2,CR,FE;VA;0) 298.15+20500-9.68*T;6000 Nと入力されている。ここで、298.15と6000は関数($L_{\text{Cr,Fe}}^{\text{BCC}} = +20500 - 9.68 \cdot T$)の有効な温度範囲である。ここで設定されている温度範囲を超えても、その温度範囲外に別の関数が定義されていなければ、同じ関数が用いられるため、たとえば上述のパラメータの場合でも8000Kや100Kにおいても計算を行うことができるが、しかし、計算

結果の信頼性は低いと考えるべきである。さらに、多くの場合で、この有効な温度範囲は298.15～6000Kに設定されているが、超高温で液相の二相分離や固相の再安定化の出現などが見過ごされている場合があり、実際には有効な温度範囲はもっと狭いと考えるべきだろう。例として高温側に液相の二相分離が出現する状態図 (Fe-シリコン (Si) 二元系) を図2に示す。そのほかにも、いくつかの状態図で本来は低温相であるべき金属間化合物が高温側で安定になるなどの問題点が指摘されている²³⁾。

適用温度範囲と同様に、適用できる組成範囲についても注意が必要である (組成範囲が限定されている場合には、各データベースに記載されている)。その組成範囲を超えて計算することはできるが、信頼性は低いと考えるべきである。パラメータの適用できる組成・温度範囲については、データベースをまとめる時点で各二元、三元系のデータのチェックを行っているはずであり、必要であれば修正がなされている。しかし、論文発表されている個々の二元系、三元系のデータについては、上述した問題が見過ごされていることがあり、パラメータを使用するときには注意が必要である。

また、実用鋼のような多元系合金における多相平衡を計算する場合には、Thermo-Calcでは平衡に関与しない相を計算からあらかじめ除いておくこと、同じ条件で初期条件のみ変化させて何度か計算して同じ結果が得られることを確認することが重要である。同じ条件で計算結果が違う場合には、自由エネルギーの大小を比較することで、最安定平衡を選ぶことができるだろう。また、B2などの規則相が相平衡に含まれている場合には、規則化しているかどうか確認する必要がある (Thermo-Calcでは規則相が規則化していない場合があるため)。規則化を確認するには、LIST-EQUILIBRIUMコマンドのNオプションを用いて、副格子濃度をチェッ

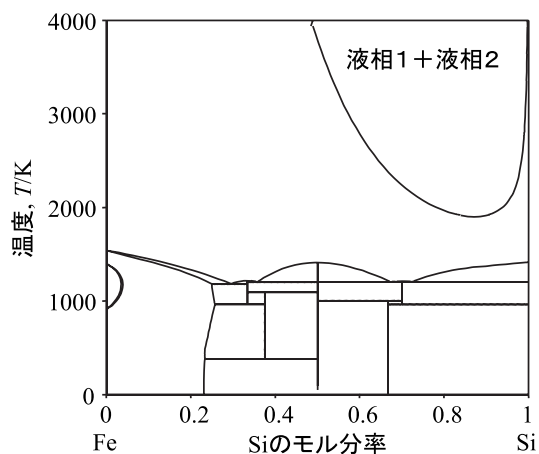


図2 高温での液相の二相分離の例 (Fe-Si 二元系状態図) 計算はPANDATを用いて行った。各相のパラメータは、文献20, 21)の値を用いた (SSOL2データベースと出典は同じ)。

クすればよい。もし、規則化していない場合には、SET-ALL-START-VALUESコマンド、SET-START-VALUEコマンドを用いて規則化したときに予想される副格子濃度を入力した後、再計算を行うとよい。もし、それでも規則化しない場合には、SET-CONDITIONコマンドで入力している初期条件を変える必要がある。

5 おわりに

本稿で触れることができた部分は、相平衡計算のほんの一部にすぎないが、それでも、これから状態図計算ソフトウェアを使い始めようと思われている方々に少しでもその中身を伝えることができたのなら幸いである。また、これまでにいくつか計算材料科学や状態図計算の応用に関して特集^{24, 25)}が企画されているのでそれらも参考にされたい。本稿では、モデルの詳細について、その多くは参考文献に譲っている。もしご興味があればそれらの参考文献を参照していただきたい。最後に、CALPHAD法による状態図評価についてさらに興味のある方のためには、参考文献²⁶⁻²⁸⁾が参考になるだろう。

Appendix1 Cr-Fe二元系状態図の計算

TCCのExample4²⁰⁾とほぼ同じ内容である。適当に選んだ初期値から計算を始めると γ ループが計算されなかったり、低温側に準安定平衡が現れたりするため、TCCのExample4では、初期値を3点使って計算している (図3 (a))。このようにTCCで平衡状態図を計算するには、適切な初期点を選ぶ必要があるが、あらかじめ計算しようとする状態図を状態図集で調べてから計算を始めるという場合は少ないだろう。この例では、任意に1500K、50 mol %Crを初期点として選んでいるが、その結果Example4と異なり、低温側でいくつかの準安定相平衡が現れていることが分かる (図3 (b))。また、以下のファイル中で太字にした数字を変えことで得られる計算状態図が変わってくるので、Example4と比較するとともに、いろいろ試していただきたい。

コマンドを一つずつ入力してもいいが、面倒であればマクロファイルとして実行することもできる。その場合にはTCCを立ち上げSYSプロンプトでmacro "File name" と入力すればよい。ここで、@@で始まる行はコメント行である。

```
@@元素のデータの入力。VAは空孔。
GOTO-MODULE GIBBS-ENERGY-SYSTEM
ENTER-ELEMENT VA CR FE
AMEND-ELEMENT-DATA VA VACUUM 0.0000 0.0000
```

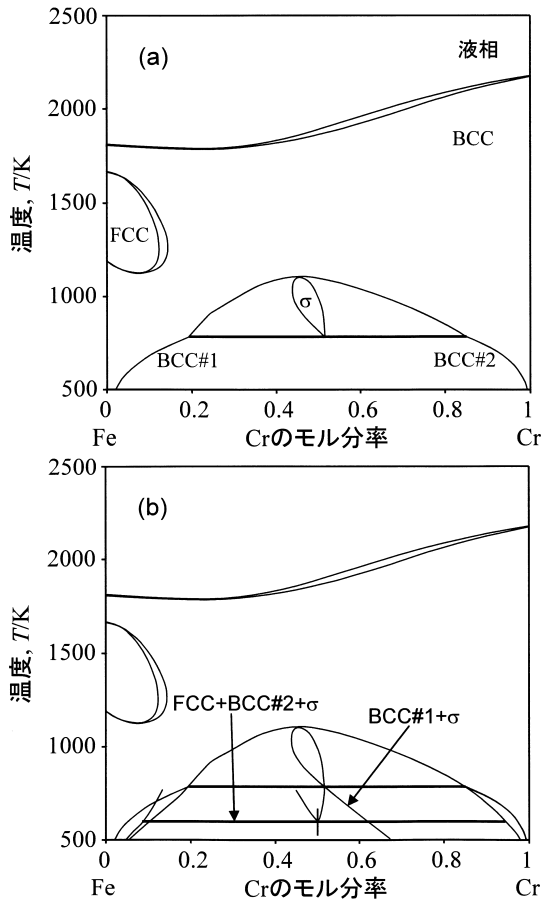


図3 Fe-Cr二元系状態図の計算結果の比較、(a) TCCのExample4、(b) Appendix1。初期値の与え方によって得られる結果が異なることがわかる。

0.0000 1

AMEND -ELEMENT-DATA CR BCC_A2 51.000604

23.560 2

AMEND -ELEMENT-DATA FE BCC_A2 55.847 4489.0

27.280 2

@@液相のパラメータの入力

ENTER -PHASE LIQUID L, 1 CR,FE ; N N

ENTER -PARAMETER G (LIQUID,CR;0) 298.15

+15483.015+146.059775 *T

-26.908 *T *LN (T) +.00189435 *T ** 2-1.47721E-06 *T ** 3+139250 *T ** (-1)

+2.37615E-21 *T ** 7; 2180 Y

-16459.984+335.616316 *T-50 *T *LN (T) ; 6000 N

ENTER -PARAMETER G (LIQUID,FE;0) 298.15

+13265.87+117.57557 *T

-23.5143 *T *LN (T) -.00439752 *T ** 2-5.8927E-08 *T ** 3+77359 *T ** (-1)

-3.67516E-21 *T ** 7; 1811 Y

-10838.83+291.302 *T-46 *T *LN (T) ; 6000 N

ENTER -PARAMETER G (LIQUID,CR,FE;0) 298.15

-17737+7.996546 *T; 6000 N

ENTER -PARAMETER G (LIQUID,CR,FE;1) 298.15

-1331; 6000 N

@@BCC相のパラメータの入力

@@CやNを含む場合にも適用できるように侵入型副格子と置換型副格子

@@子の2副格子モデルを用いているが、Cr-Fe合金では第二副格子は

@@空孔のみで占められている。

ENTER -PHASE BCC_A2 , 2 1 3 CR,FE; VA; N N

AMEND -PHASE BCC_A2 MAGNETIC -1.0 0.4

ENTER -PARAMETER G (BCC_A2,CR:VA;0) 298.15

-8856.94+157.48 *T

-26.908 *T *LN (T) +.00189435 *T ** 2-1.47721E-06 *T ** 3+139250 *T ** (-1) ; 2180 Y

-34869.344+344.18 *T-50 *T *LN (T) -2.885261E+32 *T ** (-9) ; 6000 N

ENTER -PARAMETER G (BCC_A2,FE:VA;0) 298.15

+1225.7+124.134 *T

-23.5143 *T *LN (T) -.00439752 *T ** 2-5.8927E-08 *T ** 3+77359 *T ** (-1) ; 1811 Y

-25383.581+299.31255 *T-46 *T *LN (T) +2.296031E+31 *T ** (-9) ; 6000 N

ENTER -PARAMETER TC (BCC_A2,FE:VA;0) 298.15

+1043; 6000 N

ENTER -PARAMETER BMAGN

(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 +2.22; 6000 N

ENTER -PARAMETER TC (BCC_A2,CR:VA;0) 298.15

-311.5; 6000 N

ENTER -PARAMETER BMAGN

(BCC_A2,CR:VA;0) 298.15 -0.008; 6000 N

ENTER -PARAMETER TC (BCC_A2,CR,FE:VA;0)

298.15 +1650; 6000 N

ENTER -PARAMETER TC (BCC_A2,CR,FE:VA;1)

298.15 +550; 6000 N

ENTER -PARAMETER BMAGN (BCC_A2,CR,FE:VA;0)

298.15 -0.85; 6000 N

ENTER -PARAMETER G (BCC_A2,CR,FE:VA;0)

298.15 +20500-9.68 *T; 6000 N

@@FCC相のパラメータの入力

ENTER -PHASE FCC_A1 , 2 1 1 CR,FE; VA; N N

```

AMEND - PHASE FCC_A1 MAGNETIC - 3.0 0.28
ENTER - PARAMETER G (FCC_A1,CR:VA;0) 298.15
-1572.94 + 157.643 * T
-26.908 * T * LN (T) + .00189435 * T ** 2 - 1.47721E - 06 * T *
* 3 + 139250 * T ** (-1) ; 2180 Y
-27585.344 + 344.343 * T - 50 * T * LN (T) - 2.885261E + 32 *
T ** (-9) ; 6000 N
ENTER - PARAMETER G (FCC_A1,FE:VA;0) 298.15
-236.7 + 132.416 * T
-24.6643 * T * LN (T) - .00375752 * T ** 2 - 5.8927E - 08 * T **
3 + 77359 * T ** (-1) ; 1811 Y
-27097.396 + 300.252559 * T - 46 * T * LN (T)
+ 2.788541E + 31 * T ** (-9) ; 6000 N
ENTER - PARAMETER TC (FCC_A1,FE:VA;0) 298.15
-201; 6000 N
ENTER - PARAMETER BMAGN (FCC_A1,FE:VA;0)
298.15 - 2.1; 6000 N
ENTER - PARAMETER TC (FCC_A1,CR:VA;0) 298.15
-1109; 6000 N
ENTER - PARAMETER BMAGN (FCC_A1,CR:VA;0)
298.15 - 2.46; 6000 N
ENTER - PARAMETER G (FCC_A1,CR,FE:VA;0) 298.15
+ 10833 - 7.477 * T; 6000 N
ENTER - PARAMETER G (FCC_A1,CR,FE:VA;1) 298.15
+ 1410; 6000 N

```

@@SIGMA相のパラメータの入力

```

ENTER - PHASE SIGMA , 3 8 4 18 FE; CR; CR,FE; N N
ENTER - PARAMETER G (SIGMA,FE:CR:CR;0) 298.15
-104446.28 + 4427.928 * T
-789.2904 * T * LN (T) + .01161554 * T ** 2 - 3.2970036E - 05
* T ** 3 + 3682372 * T ** (-1) ; 1811 Y
-319338.808 + 5770.62048 * T - 959.976 * T * LN (T)
+ .0416757 * T ** 2 - 3.249862E -

```

```

05 * T ** 3 + 3063500 * T ** (-1) + 2.230833E + 32 * T **
(-9) ; 2180 Y
-891611.696 + 9878.02048 * T - 1468 * T * LN (T)
-6.124492E + 33 * T ** (-9) ; 6000 N
ENTER - PARAMETER G (SIGMA,FE:CR:FE;0) 298.15
+ 102041.24 + 3827.7 * T
-728.2038 * T * LN (T) - .10163812 * T ** 2 - 1.0942E - 06 *
T ** 3 + 2568334 * T ** (-1) ; 1811 Y
-591818.346 + 8323.60638 * T - 1303.632 * T * LN
(T) + .0075774 * T ** 2 - 5.90884E -

```

```

06 * T ** 3 + 557000 * T ** (-1) + 6.36369E + 32 * T **
(-9) ; 2180 Y
-695867.962 + 967384 * T - 1396 * T * LN (T)
-5.177356E + 32 * T ** (-9) ; 6000 N
ENTER - PARAMETER G (SIGMA,FE:CR:CR,FE;0)
298.15 0; 3000 N

```

@@状態図の計算

GOTO - MODULE POLY-3

@@BCC相の二相分離の定義

```

SPECIAL - OPTION SET - MISCIBILITY - GAP BCC_A2 2
CR; VA;
FE; VA;

```

@@軸変数の設定

```

SET - AXIS - VARIABLE 1 X (CR) 0 1 0.01
SET - AXIS - VARIABLE 2 T 500 2300 10

```

@@温度、圧力、組成、全原子数を入力し、この条件での平衡相と各相の組成を

@@求める。Thermo - Calc ではこの初期点を起点として、状態図を計算する。

```

SET - CONDITION N = 1 P = 1E5 T = 1500 X (CR) = 0.5
COMPUTE - EQUILIBRIUM
ADD - INITIAL - EQUILIBRIUM DEFAULT
MAP

```

@@状態図の描画

POST

```

SET - DIAGRAM - AXIS X MOLE - FRACTION CR
SET - DIAGRAM - AXIS Y T - C

```

@@出力先がTEKウィンドウであれば1。“?”を入力するとリストが

@@表示されるので、適切なものを選択する。

```

SET - PLOT - FORMAT 1
PLOT - DIAGRAM SCREEN
SET - INTERACTIVE - MODE

```

参考文献

- 1) Thermo - Calc , <http://www.themrocalc.se/>
- 2) ChemSage , <http://gttserv.lth.rwth-aachen.de/~cg/IndexFrame.htm>
- 3) PANDAT , <http://www.computherm.com/>
- 4) Malt for Windows , <http://www.kagaku.com/malt/index.htm>
- 5) 山下孝子, ふえらむ, 8 (2003), 316.
- 6) I. Ansara, Int.Metals Rev., 24 (1979), 20.

- 7) A.T. Dinsdale, CALPHAD, 15 (1991), 317.
- 8) J. Ågren, B. Cheynet, M.T. Clavaguera-Mora, K. Hack, J. Hertz, F. Sommer, U. Kattner : CALPHAD, 19 (1995), 449.
- 9) M. Hillert : Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations : Their Thermodynamic Basis, Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, (1998)
- 10) B. Sundman and J. Ågren : J.Phys.Chem.Solids, 42 (1981), 297.
- 11) M. Hillert and L.-I. Staffansson : Acta Chem.Scand., 24 (1970), 3618.
- 12) T. Abe and B. Sundman : CALPHAD, 37 (2003), 03. 4
- 13) M. Hillert and M. Jarl : CALPHAD, 2 (1978), 227.
- 14) 大田恵造, 磁気工学の基礎 I —磁気の物理—, 共立出版, (1973), 137.
- 15) R.J. Weiss and K.J. Tauer : Theory of Alloy Phases, ASM, Cleavland Ohio, US, (1956)
- 16) A.F. Guillermet, P. Gustafson, M. Hillert and J. Phys : Chem.Solids, 12 (1985), 1427.
- 17) N. Saunders, A.P. Miodownik and A.T. Dinsdale : CALPHAD, 12 (1988), 351.
- 18) R. Grover, I.C. Getting and G.C. Kennedy : Phys.Rev.B, 7 (1973), 567.
- 19) Thermo-Calc Software AB Website, Manuals & Examples, http://www.thermocalc.com/Download/Manuals_and_examples.html
- 20) J. Andersson and B. Sundman : CALPHAD, 11 (1987), 83.
- 21) B.J. Lee : CALPHAD, 17 (1993), 251.
- 22) 長谷部光弘 : ライブラリーの開発 (1) —Thermo-Calc の使用法, <http://www.isc.kyutech.ac.jp/kouhou/kouho5/thermo-calc.html>
- 23) Y.A. Chan, S. Chen, F. Zhang, X. Yan, F. Xie, R. Schmid-Fetzer and W.A. Oates : Prog.Mater.Sci., 49 (2004), 313.
- 24) 特集「計算状態図と材料設計への展開」, 日本金属学会誌, 69 (2004), 965.
- 25) 状態図の応用, 金属, 75 (2005), 511.
- 26) N. Saunders and Miodownik : CALPHAD, Calculation of Phase Diagrams, A Comprehensive Guide, Elsevier Science, Oxford, UK, (1998)
- 27) R. Schmid-Fetzer, D. Andersson, P.Y. Chevalier, L. Eleno, O. Fabrichnaya, U.R. Kattner, B. Sundman, C. Wang, A. Watson, L. Zabdyr and M. Zinlevich : CALPHAD, (2006), in press.
- 28) Y.A. Chang : Metall.Trans.A, 37A (2006), 273.

(2006年4月26日受付)