

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-7

市販状態図ソフトウェアThermoCalcの紹介と研究者個人によるデータベースの操作方法

The Outline of Thermo-Calc Software and Handling Thermodynamic Database by Researcher

源 聡

Satoshi Minamoto

田村茂之

Shigeyuki Tamura

伊藤忠テクノソリューションズ(株) 科学システム事業部
エネルギー・産業技術部 構造・材料課

同上

1 はじめに

合金材料などの組織を制御する上で、状態図は非常に重要な役割を果たす。しかし多成分系の相安定性の実験を、組成に対して網羅的に行うのは現実的には不可能なので、既存の少ない実験情報から多元系の平衡状態を推測する手段が必要になってくる。このような動機で考案されたのがCALPHAD (CALculation of PHase Diagram) 法¹⁾であり、その中でもThermo-Calc^{2,3)}は合金系の開発の一翼を担ってきたといえる。

Thermo-Calcは1976年にSweden王立工科大学(KTH)物理冶金学科Hillert教授の下で、Dr. JanssonとDr. Sundmanを中心としたグループが開発したソフトウェアで、合金系の状態図計算をはじめ、多くの種類の熱力学平衡計算ができる。対象とする物質も、合金系のみならず、はんだや酸化物燃料電池、貴金属など広範囲にわたり、国内でもこれまでに多くの利用例、解説が報告されている⁴⁻⁶⁾。

一般的に、予め構築された熱力学データベースをユーザーが利用することはあっても、自前の実験データを用いた熱力学データベースの構築を行うことはあまり行われなない。しかし、熱力学パラメータの値がデータベースの信頼性、ひいては計算精度を大きく左右するため、精度の高い計算をするためにはデータベースの改訂や構築が必要になる場合も多い。そこで本編ではCALPHAD法における熱力学パラメータの評価方法について解説する。

2 正則溶体モデル

ここで簡単にGibbsの自由エネルギーの正則溶体モデルについて述べておく。固体や液体のような凝集体では(1)式右辺第一項のエンタルピーHを、物質系を構成している凝集エネルギーであると考ええる。結合が強い程Hの値が低く

安定になる。Sはエントロピーで系の乱雑さを表し、系が乱雑なほどSは大きく、Gは小さくなる。

成分Aと成分Bからなる二成分系の固溶体の自由エネルギーは正則溶体近似で表現できる。

$$G_m^{\phi}(x, T) = H_{SER} + \sum_{i=A,B} x_i \cdot {}^0G_i^{\phi}(T) - T \cdot S_{mix} + G_{excess}^{\phi}(x, T)$$

$$\begin{cases} S_{mix} = -R \sum_{i=A,B} x_i \cdot \ln(x_i) \\ G_{excess}^{\phi}(x, T) = x_A \cdot x_B \sum_{j=0}^n L_j^{\phi} (x_A - x_B)^j \dots\dots\dots (1) \end{cases}$$

第一項、第二項で表される理想溶体近似にGibbsの過剰エネルギー項(第三項)が加味された形式となる。ここで L_j^{ϕ} は相互作用パラメータと呼ばれる。理想溶体の場合は成分Aと成分Bの間の相互作用が0となり、ランダムに固溶しあうことになる。実際の固溶体では相互作用の考慮が必要な場合が多く、過剰項が必要となる。 $L_0^{\phi} \gg 0$ の場合には成分Aと成分Bが反発して相分離を引き起こしやすく、 $L_0^{\phi} \ll 0$ の場合には結合して化合物相などを作りやすくなる。

相安定性はGibbsの自由エネルギーGが最小になる状態で議論することができる。つまり全ての相に関するGibbsエネルギーを計算できれば、これらから系全体の平衡状態、つまり平衡状態図の計算ができる。

3 CALPHAD法

CALPHAD法のコンセプトは、数少ない実験データから熱力学データベースを構築して、高次元系の自由エネルギー計算を可能にしようとするものである。従って、信頼のおける実験点を多く選択することが正確な自由エネルギー計算につながる。

まず実験との整合性を高めるために相互作用パラメータに

温度・組成依存性を考慮する。相互作用の記述方法はいくつか形式が提案されているが、通常はRedlich-Kister型の多項式で表現する。ここで係数 a 、 b 、 c 、 d 、 e …は定数である。

$$L_{A,B}^{\phi} = {}^0L_{A,B}^{\phi} + {}^1L_{A,B}^{\phi}(x_A - x_B) + {}^2L_{A,B}^{\phi}(x_A - x_B)^2 + \cdots$$

$${}^nL_{A,B}^{\phi} = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + \cdots \quad \text{..... (2)}$$

これを元に、多元系のGibbsエネルギーは正則溶体近似では次のように表される。

$$G^{\phi} = \sum_i x_i G_i^{\phi} + RT \sum_i x_i \ln x_i + \sum_{i,j} \sum_{i(j>i)} x_i x_j L_{i,j}^{\phi} \quad \text{..... (3)}$$

すなわち多元系に拡張しても考慮すべきパラメータは純成分のGibbsエネルギーと i - j 二元系の相互作用パラメータ $L_{i,j}^{\phi}$ だけである。結果的に二元系の相互作用パラメータがわかれば、多元系のGibbsエネルギーを計算できることを示している。この相互作用パラメータのとり方で、自由エネルギーの形が変化する。各次数の影響を模式的に表した図をFig.1に示す。L0が0次、L1が1次、L2が2次の定数で与えられたパラメータであることを示す。

4 Thermo-Calcにおける熱力学パラメータの表記方法

Thermo-Calcは特定の機能を持つモジュール（小プログラム単位）の組み合わせで構成される。データベースを扱うためのTDBモジュールや、平衡計算のためのPOLYモジュール、ポスト処理を行うPOSTモジュールなどに分かれる。また、凝固計算や、ポテンシャル図を描くための特別なモジュールも用意されている。その中でも熱力学パラメータの評価に用いられるモジュールがPARROTモジュールである。

通常、ユーザーはデータベースの中身进行操作することはな

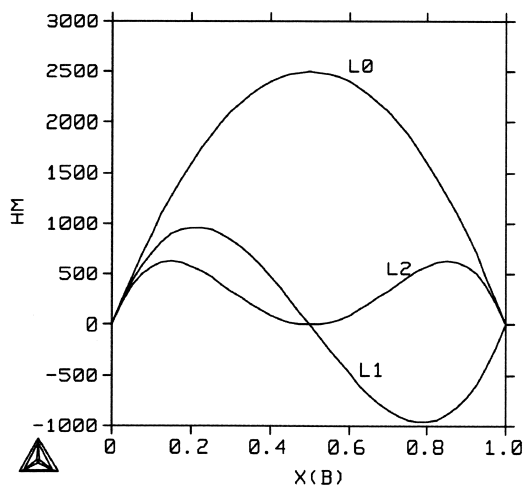


Fig.1 Redlich-Kister coefficients⁷⁾

いので、熱力学パラメータの値を気にすることがない。しかし、既存のデータベースで精度の悪い部分があれば独自の実験データに基づく熱力学データベースの再構築が可能である。このためには熱力学データベースのモデル、及びパラメータを書き換える必要がある。

4.1 副格子モデルについて

Gibbsエネルギーが正則溶体近似で表される相は、厳密にはすべての構成成分が占有位置を交換する置換型の場合である。この概念を拡張するために、相を構成する成分が種類ごとに結晶格子中で占める位置が完全に異なっている場合を考える。この場合、単純な固溶体モデルとはならず、Fig.2のような副格子の概念が必要になる。それぞれの成分が占める格子位置を第1副格子、第2副格子というように区別し、それぞれの副格子に正則溶体近似を適用する。

このように複数の副格子を用いることで、化合物相や侵入型固溶体相、規則相などをモデル化することができる。ここで空孔をVaという仮想的な元素記号で表現すると、種々の相はTable 1のように表現される。

CALPHAD法では結晶構造が違っても、例えば鉄系材料におけるFCC相とMC型炭化物のような場合、副格子の概念が共有できれば、同じモデルを用いて表現することができる。

4.2 熱力学データベースの記述方法

Thermo-Calcで熱力学データベースを編集できるモジュールは幾つかある。DATABASE_RETRIEVALモジュールでは熱力学パラメータを直接定義することが可能で、GIBBS_ENERGY_SYSTEMモジュールでは、そのパラメ

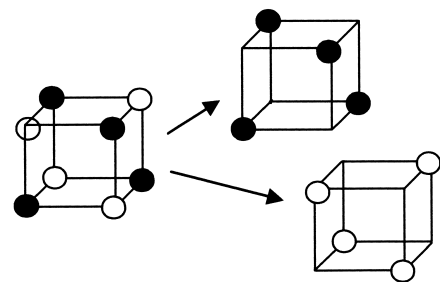


Fig.2 Sublattice Model

Table 1 規則相における副格子モデルの表記

相のタイプ	副格子モデル
化合物相	$A_m C_n$, $(A, B)_m C_n$
侵入型固溶体相	$(A, B)_m (C, Va)_n$
規則相	$(A, B)_m (B, A)_n$
イオン化合物	$(A^*)_P (C^-, B^0)_Q$

ータを変化させることができる。PARROT モジュールは熱力学パラメータの最適化のための専用モジュールである。詳細な熱力学パラメータが不明の場合は PARROT モジュールを利用する。

Thermo- Calc の熱力学データベース中で、相互作用パラメータは以下のように記述される。

<G/L> (<相名>,<成分元素>;<次数>) <関数> <記号>

<G/L>

自由エネルギーのパラメータを記入する。G の場合は生成エネルギー、L の場合は相互作用エネルギーを示す。その他に磁気項なども記述が可能である。

<相名>

元素間の相互作用を考える相の名前を指定する。

<成分元素>

各副格子に関して、相互作用を考える元素の並びを記述する。副格子間はコロン「;」で区切り、同一副格子内の元素はカンマ「,」で区切られる。

<次数>

Redlich - Kister 型多項式では相互作用パラメータが 0 次、1 次というように高次項の採用が可能である。無指定の場合は 0 次となる。

<関数>

<温度下限値>,<セミコロン「;」で区切られた式>,<温度上限値> で表される。温度や圧力に依存した形式で記述が可能である。また複数の温度区間に分けて記述が可能である。

<記号>

N を入力すると温度区間の指定終了。Y を入力すると、関数の温度区間の複数指定が可能。

例えば、FCC 構造の純 Cr の (仮想的な) Gibbs エネルギーは以下になる。

G (FCC,Cr) 298.15 GHSECR+7284+0.163 * T; 6000 N

ここで GHSECR は BCC 構造の純 Cr の生成エネルギーを示す。これは関数として予め入力されており、他の相の記述にも引用される場合がある。次に鉄原子とクロム原子の間の 0 次と 1 次の相互作用パラメータの例を挙げる。

L (FCC,Fe,Cr;Va;0) 298.15 10833-7.48 * T; 6000 N

L (FCC,Fe,Cr;Va;1) 298.15 1410; 6000 N

空孔は便宜的に Va と表され、特に固溶体のモデル化のために用いられる。侵入型元素の場合は侵入サイトが空孔として扱われる事になる。

5 PARROT モジュールについて

5.1 実験データの評価

PARROT モジュールを用いることで、実験的に得られた熱力学的な平衡状態をパラメータ化することができる。PARROT では 20 元系までのパラメータの評価が可能である。パラメータ最適化の手順は、以下のようになる。

1. 実験データの収集、データファイルの作成 (POP ファイルの作成)
2. 副格子モデル作成と熱力学パラメータの設定。(setup ファイルの作成)
3. 状態図作成やエネルギー計算のためのマクロファイルの作成。
4. PARROT によるパラメータの最適化。
5. データベース (TDB) ファイルの作成、参考文献情報の追記。

5.2 実験データの収集、データファイルの作成¹⁰⁾

最初に、印刷物として収集した状態図など実験データを用いて、デジタイザなどを用いて電子データ化する。電子データ化した実験情報は Thermo- Calc 上でデータ参照用として読み込み可能な形式 (EXP ファイル) で保存する。さらにそのファイルを元に実験点のファイル (POP ファイル) を作成する。

以下、POP ファイルの記述例を挙げる。まずは熱力学的な定数や自前の関数の定義を行う。なお、\$ で始まる行は注釈行である。またコマンドは一意に決まれば任意の短縮形を用いることができる。(ENTER_SYMBOL ⇒ E_SYM など。)

\$ TD relations

**ENTER_SYMBOL CONSTANT DX=0.005,DT=3,P0=1E5
ENTER_SYMBOL FUN TT=T-273;**

ENTER_SYMBOL は関数や定数、テーブルの定義のためのコマンドで、CONSTANT で定数、FUN で関数を指定する。DX, DT, P0 は定数で、各々、組成の実験誤差、温度誤差 (K)、圧力 (Pa) で指定している。

続いて実験データの定義を行う。例として共晶点の設定を示す。

\$eutectic point

**CREATE_NEW 1 1
CHANGE_STATUS LIQ BCC FCC=FIX 1
SET_CONDITION P=1E5
EXPERIMENT T=1430:DT X (LIQ,B) =0.23:DX
SET_ALTERNATE X (BCC,B) =0.15 X (FCC,B) =0.27**

CREATE_NEWで実験点の指定を行うことを宣言する。次に、**CHANGE_STATUS**で、相の自由度の設定を行う。共晶点では自由度がゼロになるので、相や状態変数を固定し自由度を減らす。**FIX**は、特定の相の存在を明示的に記述するものであり、自由度を一つ下げる役割をする。これに対し、**ENT**を入力した場合、平衡相としての存在を確定的にするものではないので、自由度は減らない。さらに**SET_CONDITION**で圧力の設定をして、**EXPERIMENT**で実験情報の記述を行う。**SET_ALTERNATE**は最適化を行うための計算モードである。

同じ条件下での実験点が多数ある場合には**TABLE_HEAD**をつけ、**TABLE_VALUES**以降にテーブル形式で値を記す。

```
TABLE_HEAD 100
CREATE_NEW @@ 1
CHANGE_STATUS PHASE @1 @2 =FIX 1
SET_CONDITION T=@3 P=1E5
EXPERIMENT X (@1,CR) =@4:5% X (@2,CR) =@5:10%
LABEL @6
TABLE_VALUES
FCC LIQ 1000 0.18 0.22 AFL
BCC LIQ 1100 0.16 0.20 ABL
```

実際に**SET_CONDITION**等に値を入れるときにはテーブルのカラム位置に@を付与して指定する。つまり、@1とすれば**TABLE_VALUES**以降の1カラム目（つまり**FCC**や**BCC**）を参照するという意味になる。**LABEL**は実験データのグルーピングを行うもので任意に指定する。**A**で始まる4文字以下で名前をつける。

次に**FCC**相のCuの活量に関する実験情報の例を示す。

```
$ activity of Cu in FCC
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 60,1
CHANGE_STATUS PHASE FCC=FIX 1
SET_CONDITION T=1232:DT X(FCC,CU)=.505:DX P=P0
SET_REFERENCE_STATE CU FCC * 1E5
EXPERIMENT ACR (CU) =.315:.012
```

SET_REFERENCE_STATEは各成分の標準状態の定義。デフォルトの設定（1気圧、298Kでの安定相のエンタルピー）と実験の設定が異なる場合は記載しておく。

必要な実験情報をこのように記述していき、POPファイルを完成させる。

5.3 setup ファイルの作成

次にsetupファイルを作成する。ここでは副格子や熱力学パラメータをモデル化する。モデル化を始める前に、純物質

データ、化合物データの取得を行う。Dinsdale⁸⁾などにより、純物質の熱力学データは整備されており、さらにSSUBデータベース⁹⁾を用いると化合物に関する熱力学パラメータも取得できる。化合物に対する固溶度などを新たに考慮する場合には、これらのデータを拡張するのが有効である。

次に、実際の結晶構造やイオン性等を考慮して副格子モデルを作成し、相互作用パラメータを記述するための熱力学パラメータの多項式の形式を決める。

熱力学変数を定義するためのパラメータの設定方法は以下の通りである。ここで、**V**で始まる表記が変数に相当する。

```
ENTER_PARAMETER G (PAHSE_NAME,AL:CU) 298.15
V10+V11 * T+V12 * T * LN (T); 6000 N
```

必要な定義を全部終えたら、マクロファイル形式で一つにする（setupファイル）。POPファイルとsetupファイルを用いて、PARROTモジュールでパラメータの最適化を行う。

最適化の基本的な考え方は、以下に示すような最小二乗法である。ここで、 q_i は計算データ、または実験データで、 w_i は重み係数、 σ_i は分散である。

$$Err = \sum_i \left((q_i^{\text{exp}} - q_i^{\text{calc}}) \frac{w_i}{\sigma_i} \right)^2 \dots\dots\dots (4)$$

さらに得られた熱力学パラメータから状態図や自由エネルギーの計算を何度も行う必要が出てくるので、そのためのMACROファイルも作成しておく。

5.4 PARROTモジュールによるパラメータの最適化

作成したPOPファイルをPARROTモジュールで読み込んだあと、その次にコンパイルと呼ばれる作業を行いエラーがないことを確認する。これで実験データ情報がPARファイルに保存される。

コンパイルされた各実験情報に対して、一度EDIT_EXPERIMENTモジュールで平衡計算を行っておく必要がある。ここでは各実験データに対して、パラメータの最適化に関与させるかどうか、関与の重みをどの程度にするか、などの設定を行う。例えば高温での評価を行うのに低温での実験データは不要であるから、低温でのデータは重み係数を0に設定し、低温での評価が必要になった時点で重み係数設定するという具合である。

EDIT_EXPERIMENTモジュールを抜けてPARROTモジュールに戻った後、必要であれば各変数に対してSET_OPTIMIZING_VARIABLEコマンドを用いて、初期値を設定する。さらにこの初期値を確認するために1度だけ、OPTIMIZE_VARIABLES 0で最適化をかける。続いてOPTIMIZE_VARIABLES 10のように10回、20回と残差が十分に小さくなるまで最適化を行う。変数によっては値が大

きくなりすぎたり、小さくなりすぎたりする。これは評価する変数の数が多かったり、実験情報が少なかったりが原因である場合が多いので、EDIT_EXPERIMENT モジュールに戻って SET_WEIGHT コマンドで重み係数の調整や変数の再選択を行う。最適化された変数は SET_FIX_VARIABLE で固定し、他の変数の最適化を行う。

PARROT では最適値を見つけたとしても、ロバスト性までは保証されないで、まずは定数 (L^0)、一次式 (L^1)、二次式 (L^2) … の順番に合わせ込んでいくことが望ましい。目的の状態図を作成するためには、より高次の項まで採用することがあるが、あまり高次の項まで採用すると、実験値との残差は減少するが、組成などの外挿精度が落ちる原因になる場合があるので注意を要する。また高次元系でのパラメータ評価が困難になる原因となる。通常は一次、二次で十分である。それから準安定な状態も含めてパラメータを評価することが望ましい。特に希薄領域の実験データしかない場合は、準安定状態を含めて評価を行わないと希薄領域以外での精度が落ちる可能性がある。

さらに似ている結晶構造の場合、相互作用パラメータの大きさも同じ程度になる場合がある。例えば、FCC 構造と HCP 構造は結晶構造が非常に似ているので、相互作用パラメータも同じ様な値が使える可能性がある。一方、BCC は結晶構造が異なるので、パラメータの値も異なることが多い。

5.5 データベースファイルの作成と参考文献の記述

パラメータの評価が一通り完了したら、最適化されたパラメータを用いて全ての実験データを同じ重みで計算できることを確認する必要がある。それが終了したら GES モジュールの LIST-DATA コマンドを用いてデータベース形式として保存する。ここでは変数 V がそのまま記述されているので、エディタなどで直接編集を行って評価した熱力学パラメータを記入する。

データベース完成後は、どの実験データを用いたのか、あとから判別できるように Reference をデータベースの最後に記述しておくことが望ましい。

5.6 正則溶体近似だけでどこまで計算できるか？

Fig.3 に液相と固相の相互作用パラメータを定数として変化させた場合、すなわち正則溶体近似の下でパラメータを変化させた場合の状態図の変化を示す。多くの状態図が、定数項のみの相互作用を用いた正則溶体という簡単なモデルで計算できることを示している。高次のパラメータにはそれだけ多くの元素濃度項 (<1) が掛かるので、二相分離が現れるような相でない限り、自由エネルギーへの寄与はそれほど大きくないと考えてよい。

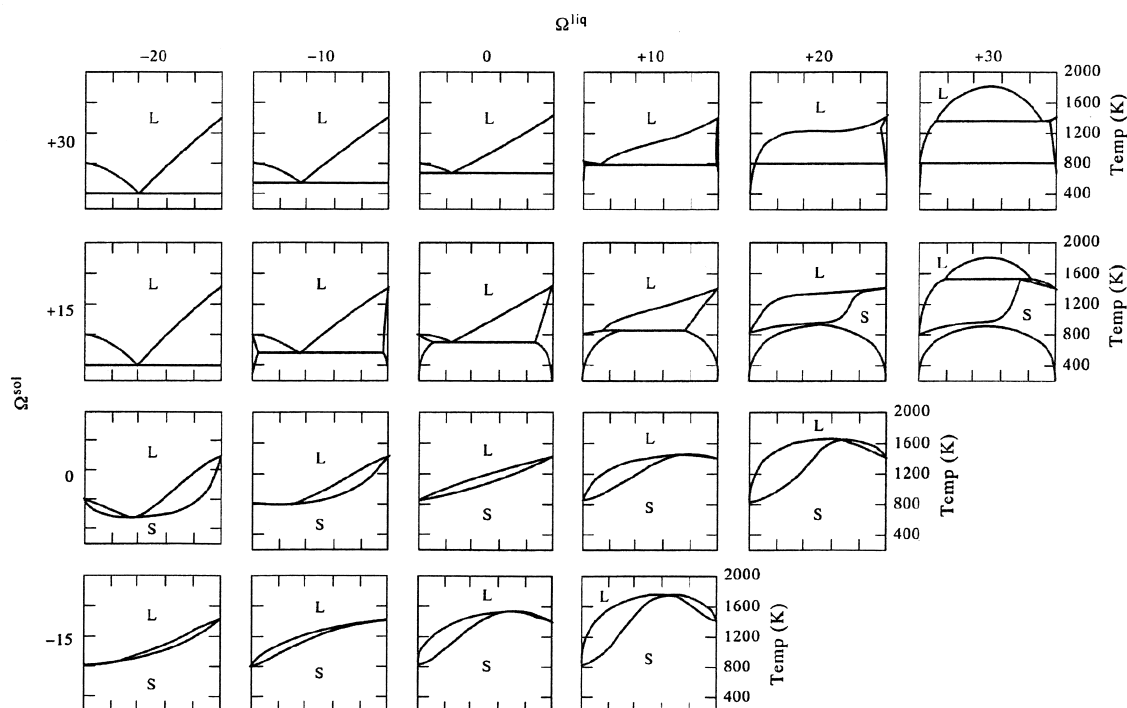


Fig.3 Topological features of phase diagrams calculated using regular solution theory¹⁰⁾

6 まとめ

Thermo-Calcを用いて、熱力学的なパラメータの評価方法について記述した。Thermo-Calcの例題集²⁾にもパラメータの評価に関するものが用意されているので、そちらを参考にして欲しい。Thermo-Calcは世界中で多くのユーザーを抱える事実上、デファクトスタンダードなCALPHADソフトと言える。しかしCALPHAD法の対象とする分野が多岐にわたるため、必ずしも各分野で熱力学データベースがユーザーの期待する精度で用意されているわけではない。そのため、研究者個人によりデータベースの評価ができるようになれば、自由エネルギー計算が飛躍的に改善される可能性もある。

最近では、局所的最小値に囚われない大域的最小値探索のアルゴリズムが組み込まれ、二相分離などが特別な設定を行わなくても計算が可能になった。また熱力学データベースに関しても、鉄系だけではあるが、モル体積のデータベースを備えることで相変化に伴う体積変化の計算も可能になってきており、応力解析との組み合わせが期待される。また、パラ平衡などの複雑な熱力学状態の計算²⁾も可能となってきた。

一方、熱力学を専門としない技術者がThermo-Calcを利用する場合、コマンド操作の習得など、非常に敷居が高いことも否めない。そこで今ではコマンド習得の必要のないWindows GUIを完備したバージョンも用意されている。また、拡散問題を解くためのDICTRAなど局所平衡を仮定した動力学への応用も進められている。

さらに最近では大谷¹²⁾らによって、実験的に熱力学情報が得にくい領域に対する評価が第一原理バンド計算などを用いて行われており、これまで困難であった準安定相の析出挙動の予測などが行うことができるようになってきた。また、Steinbach¹³⁾や小山¹⁴⁾による、CALPHAD法の熱力学データ

ベースとPhase Field法を組み合わせた、多元系の凝固や結晶組織の成長シミュレーションも行われたりするなど、CALPHAD法の可能性を大きく広げる試みもなされている。

参考文献

- 1) N. Saunders and A.P. Miodownik : Pergamon ISBN 0080421296 (June 1998)
- 2) <http://www.thermocalc.com>
- 3) Andersson J.O., Helander T., Höglund L., Shi P.F., and Sundman B. : Calphad, 26 (2001), 273-312.
- 4) 長谷部光弘 : セラミックス, 37 (2002) 7, 502.
- 5) 阿部太一 : ふえらむ, 11 (2006) 8, 520.
- 6) 日本金属学会, 68 (2004) 12
- 7) H.L. Lukas, S.G. Fries and B. Sundman : to be published in 2006.
- 8) Dinsdale A. : Calphad, 15, (1991), 317-425.
- 9) SGTE (1996) The SGTE Casebook, Thermodynamics at Work, ed. by Hack K. The Institute of Materials, London, 227.
- 10) V.T. Witusiewicz and S.G. Fries, www.access.rwth-aachen.de/WTL/Learnshop_Victor.pdf
- 11) A.D. Pelton : Physical Metallurgy, 3rd Edition., (1983), 328.
- 12) 大谷博司, 陳 迎, 多田羅尚子, セラミックス, 37 (2002) 7, 529.
- 13) I. Steinbach, F. Pezzolla, B. Nestler, M. Seeßelberg, R. Prieler, G.J. Schmitz and J.L.L. Rezende : Physica D, 94, (1996), 135.
- 14) 小山敏幸 : まてりあ, 9 (2004), 905-910.

(2006年8月10日受付)