

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-8

市販状態図計算ソフトウェアPandatの紹介と研究者個人によるそのデータベースの操作方法

Introduction to Multi-component Phase Diagram Calculation Software Pandat and the Usage of Thermodynamic Database on a Researcher

橋本 清

Kiyoshi Hashimoto

独立行政法人物質・材料研究機構
CREST-JST

1 はじめに

2元系状態図集を見る時の検索キーワードとして「元素名Aと元素名B」で調べることが多い。3元系状態図集を見る時は、等温断面図の場合は「元素名A、B、C、と温度」、液相面図の場合は「元素名A、B、C」、縦断面状態図の場合は「元素名A、B、C、とその濃度条件」で調べる。さらに相分離が生じるかどうか状態図集を用いて調べることはないだろうか。そこでソフトウェアの操作方法が上記と同じ操作なら使いやすい。相分離が生じるかどうかをソフトウェアが自動検出してくれると便利である。このような「使いやすさ」を追求しているソフトウェアがPandat(パンダと呼ぶ)である。本稿では、多元系合金状態図計算ソフトウェアPandat(以下、本ソフトウェア)を状態図計算ソフトウェアの一例として具体的に解説する。

2 ソフトウェアの紹介

2.1 開発初期

1998年CALPHAD国際会議にて、Y. Austin Chang教授によるソフトウェア名Pandaに関する発表「Thermodynamic Calculation」があった。この時は「2元系状態図を計算する」ソフトウェアを開発したとの説明があり、すでに相分離を自動検出し、計算初期点の設定を必要としない計算手法が用いられていた。

2000年仙台で開催されたAPDIC国際会議にて、Dr. Shuanglin Chenによる発表「Multi-component Phase Diagram Calculation Software Pandat」があった。この2年間で「多元系に対応させた」「操作性を良くした」との説明があった。

その後本ソフトウェアを利用し始め、開発者に機能拡張を依頼したので内容を2つ紹介する。

平衡計算SOLGASMIXプログラムと平衡計算結果値を比較できるように、ガス相・ガス種を取り扱えるような機能追加を依頼すると、圧力値を画面入力できるように改良された。

液相面図の計算結果を画面表示させた際、液相線の谷がどちらの方向に向かっているのか判断できない。2001年当時、画面上マウスクリック操作は「初晶」の名前を表示するだけであった。そこでマウスクリックした部分の温度(液相線温度)も表示するような機能追加を依頼すると、翌日にはこの機能ができて上がっていた。

2.2 開発コンセプト

本ソフトウェアは米国 Wisconsin-Madison University のY.A. Chang教授らのグループにより1980年代から開発が始められたソフトウェアである。ソフトウェアの開発は米国 Wisconsin州にあるCompuTherm LLC社で精力的に続けられている。本ソフトウェアはパソコン(MS-Windows)上で稼動するC言語で開発された多元系合金状態図計算ソフトウェアである¹⁻⁴⁾。

本ソフトウェアの特長は以下の4点である。第1に、使いやすさを最優先とし、計算指示はWindowsボタンのクリックと値入力だけで行えるように考慮されていること。第2に、自動的に相分離を検出すること。相分離を指示により認識するのではなく、熱力学データベース中の自由エネルギー曲線(曲面)からソフトウェアが判断する。最安定平衡点を求めているので、利用者の平衡に関する推測(guess)が計算に入らないようにしている。第3に、通常必要な計算指示は温度と各元素組成値のみで、結果はグラフ表示まで自動的に行うこと。そのため相律(自由度)に従い、1気圧、系全体のモル数が1にセットされ、金属合金系の状態図計算を考慮している。図1は合金状態図計算のための操作の流れを示す図である。例えばFe-Cr 2元系状態図を計算する場合でも、特

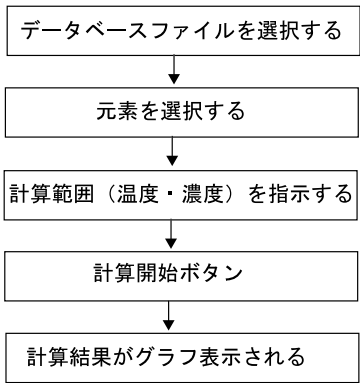


図1 合金状態図計算の流れ

別な計算指示は必要なく、計算範囲の全ての相境界（液相線、固相線、 γ ループ領域、 σ 相、BCC 2相分離）を網羅してくれる。したがって計算初期点の指定が不要である。通常データベース中に含まれる全ての相を計算対象にするが、利用者が相を選択する機能は備えられている。第4に、取り扱える元素数、相数、副格子数に制限がないこと。多元系合金の組成値を画面に毎度毎度入力するのは大変であるため、計算条件をテキストファイルに保存し、このファイルを再利用する機能が備えられている。さらに計算結果数値は自動的にテキストファイルに書き込まれ、表計算ソフトウェアにてこの数値ファイルを再利用できる。

2.3 ソフトウェアの機能

本ソフトウェアの計算機能を表1に示す。計算モデルは、正則溶体モデル、Hillert & Jarl磁気変態モデル⁵⁾、副格子モデル、規則一不規則変態モデル等に対応しており、モデル式及び熱力学パラメータの記述方法については本講座の3 (7月号)⁶⁾と4 (8月号)⁷⁾、山下による解説⁸⁾を参照いただきたい。本ソフトウェアで取り扱っている熱力学データベースを表2に示す。硫黄を副格子モデルで記述したデータベース⁹⁾も整備されている。

3 熱力学データベースの操作

3.1 操作例1（液相と固相を含む2元系状態図）

液相と固相の相互作用パラメータの大小関係を用いて典型的な各種2元系状態図を計算できる。本稿では計算に必要な熱力学データベース（テキストファイル）の例を紹介する。

仮想的なA元素とB元素を考える。A元素の融点を962℃、B元素の融点を1085℃とし、液相の名前をLIQUID、固相の名前をALPHAとし、固相の結晶構造は同じとする。正則溶体モデルとA、Bの融解エントロピーをR（気体定数）とするリチャーズ則を用いると、固相状態を基準にした場合の自

表1 本ソフトウェアの計算機能

1 点平衡計算
ライン平衡計算
組成－自由エネルギー曲線
組成を固定した時の温度変化による相平衡計算
温度を固定した時の濃度変化による相平衡計算
2 元系状態図計算
3 元系・多元系等温断面図計算
3 元系・多元系縦断面図計算
液相面図計算
Scheil モデルによる凝固計算
表面張力・粘性計算（ADAMIS/Pandat）

表2 熱力学データベースの一覧

適用分野	含まれる元素数	開発
銅合金用	11 元素 MDTCu	日本
Fe-S 合金用	8 元素 MDTs	日本
鉛フリーはんだ合金用	11 元素 ADAMIS	日本
鉄合金用	18 元素 PanFe	米国
アルミ合金用	20 元素 PanAl	米国
マグネシウム合金用	17 元素 PanMg	米国
ニッケル基合金用	17 元素 PanNi	米国
チタン合金用	18 元素 PanTi	米国
金属ガラス合金用	6 元素 PanZr	米国

由エネルギーは表3のように表現できる。液相の自由エネルギー値が融点を境に固相の自由エネルギー値より低くなるように式を設定している。そして液相の相互作用パラメータ値を+10000 (J/mol) (①行参照)とし、固相の相互作用パラメータ値を+25000 (J/mol) (④行参照)とする。図2は仮想的なA-B 2元系状態図計算結果である。典型的な共晶型になる。

次に仮想的なB元素とC元素を考える。C元素の融点を1455℃とし、固相の結晶構造はB元素と同じとする。液相の相互作用パラメータ値を+0 (J/mol) (②行参照)とし、固相の相互作用パラメータ値を+0 (J/mol) (⑤行参照)とする。図3は仮想的なB-C 2元系状態図計算結果である。典型的な全率固溶型になる。

さらにA元素とC元素の組合せを考える。A元素の融点とC元素の融点は上記と同じとし、固相の結晶構造は同じとする。液相の相互作用パラメータ値を+35000 (J/mol) (③行参照)とし、固相の相互作用パラメータ値を+35000 (J/mol) (⑥行参照)とする。図4は仮想的なA-C 2元系状態図計算結果である。典型的な2液相領域型になる。このよ

表3 熱力学データベースの例 (固相基準)

Element	A	ALPHA	10	20	30 !
Element	B	ALPHA	40	50	60 !
Element	C	ALPHA	70	80	90 !
Function	RR		298.15	8.314;	6000 N!
Function	ZERO		298.15	0.0;	6000 N!
Phase	LIQUID	%	1	1.0	!
Constituent	LIQUID	:	A, B, C;		!
Parameter	G(LIQUID, A;0)		298.15	1235.15*RR-RR*T;	6000 N!
Parameter	G(LIQUID, B;0)		298.15	1358.15*RR-RR*T;	6000 N!
Parameter	G(LIQUID, C;0)		298.15	1728.15*RR-RR*T;	6000 N!
Parameter	G(LIQUID, A,B;0)		298.15	+10000;	6000 N! \$ ①
Parameter	G(LIQUID, B,C;0)		298.15	ZERO;	6000 N! \$ ②
Parameter	G(LIQUID, A,C;0)		298.15	+35000;	6000 N! \$ ③
Phase	ALPHA	%	1	1.0	!
Constituent	ALPHA	:	A, B, C;		!
Parameter	G(ALPHA, A;0)		298.15	0;	6000 N!
Parameter	G(ALPHA, B;0)		298.15	0;	6000 N!
Parameter	G(ALPHA, C;0)		298.15	0;	6000 N!
Parameter	G(ALPHA, A,B;0)		298.15	+25000;	6000 N! \$ ④
Parameter	G(ALPHA, B,C;0)		298.15	ZERO;	6000 N! \$ ⑤
Parameter	G(ALPHA, A,C;0)		298.15	+35000;	6000 N! \$ ⑥

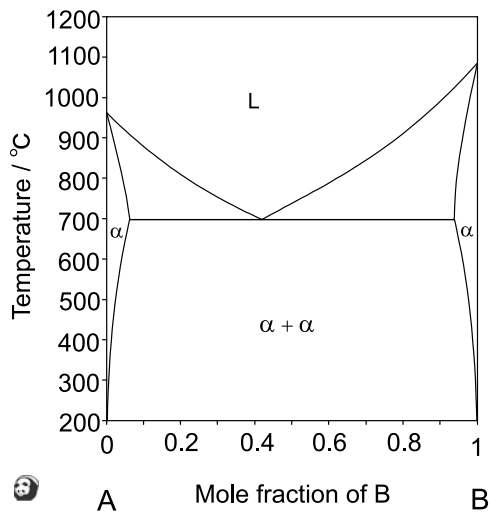


図2 A-B 2元系共晶型状態図

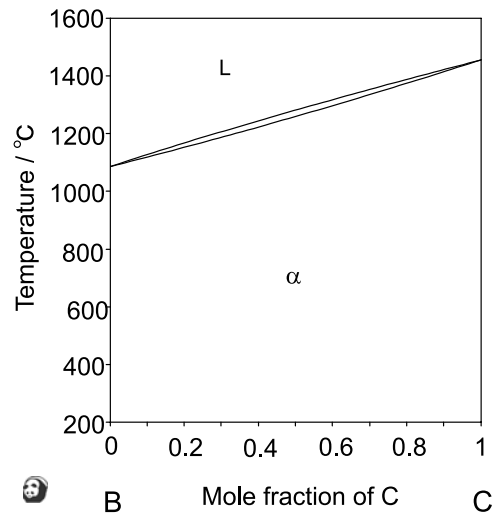


図3 B-C 2元系全率固溶型状態図

うに簡単なファイル記述を準備するだけで典型的な状態図を計算できるようになる。

図2と図4においては固相2相領域が存在する。図中では $\alpha + \alpha'$ と表記したが、他文献では $\alpha + \alpha'$ もしくは $\alpha \#1 + \alpha \#2$ と記されている場合がある。図4においてはL+L'領域が存在する。同様にL+L' もしくはL1+L2と記されている場合がある。本ソフトウェアはこの2相領域を自動的に検

出し確実に状態図を計算する。さて、A、B、Cは仮想的な元素として取り扱ってきたが、それぞれAg元素、Cu元素、Ni元素に対応し、ALPHA相はFCC_A1相に対応させている。表3では固相 (ALPHA相) を基準にして自由エネルギーを記述しているため、各元素のALPHA相の自由エネルギー値はゼロ値としている。相境界を求める計算ならこの記述方法で十分である。一方、実用材料の合金データベースは多くの場

合、各元素はその298.15K、1気圧における状態を基準 (Standard Element Reference 基準と呼ぶ) にして自由エネルギー熱力学パラメータが評価されている¹⁰⁾。具体的にはAg元素の場合はGHSERAG関数(この意味は $G-H_{SER}(Ag)$)、Cu元素の場合はGHSERCU関数、Ni元素の場合はGHSEARNI関数を利用し、表A-1のように記述される。この記述方法を用いれば自由エネルギーの大きさが実用材料用のデータベースとほぼ同じ結果が得られ、汎用性が増すことになる。駆動力などの計算を定量的に行えるメリットがある。なお実用材料のデータベースにおいては、相互作用パラメータには温度依存性や濃度依存性を持たせ、3元系相互作用パラメータも評価して値が決められている。

3.2 操作例2 (化合物相を含む状態図)

化合物が存在する場合を考える¹¹⁾。仮想的なA元素、B元素、そしてAB (1:1の比率の) 化合物を考える。A元素の融点を1000K、B元素の融点を500K、A、Bの融解エントロピーをR (気体定数) とする。AとBは固溶しないとする。AB化合物の生成エネルギーを $\Delta G_{AB} = G_{AB} - G_A - G_B = -25000\text{J/mol}$ とした場合の熱力学データベース (テキストファイル) を表A-2に示す。互いに固溶しないのでALPHAとBETAの2つの固相を定義した。図5は化合物相を含むA-B 2元系状態図である。

3.3 操作例3 (磁気変態を考慮した状態図)

鉄鋼材料では磁気変態による自由エネルギー変化を考慮しなければならない¹²⁾。Fe元素と仮想的なA元素を用いて、磁気変態にもとづく2相分離線を考える。Fe元素のキュリー温度を1043K、A元素のキュリー温度を43Kとし、A元素

添加によるキュリー温度の濃度に対する変化率を $\Delta T = -1000$ とする場合を考え、常磁性における固相の相互作用パラメータ値を+8000 (J/mol) と仮定した場合の熱力学データベース (テキストファイル) を表A-3に示す。磁気に関するパラメータとして、パラメータTCはキュリー温度、パラメータBMAGNはボーア磁子の平均磁気モーメントである。図6は磁気変態を考慮したFe-A 2元系状態図である。破線はキュリー温度の濃度による変化を示す。点線は常磁性状態での相分離線を示し、実線は磁気変態を考慮した場合の相分離線を示す。2相分離線が拡大することが確認できる。磁気変態を伴う2相分離線の特長なことは通常見られるような対称形の2相分離ではなく、鉄リッチ側に角を持った非対称な形状を有していることである。図6においてはBCC+BCC (実線) やBCC_para+BCC_para (点線) にな

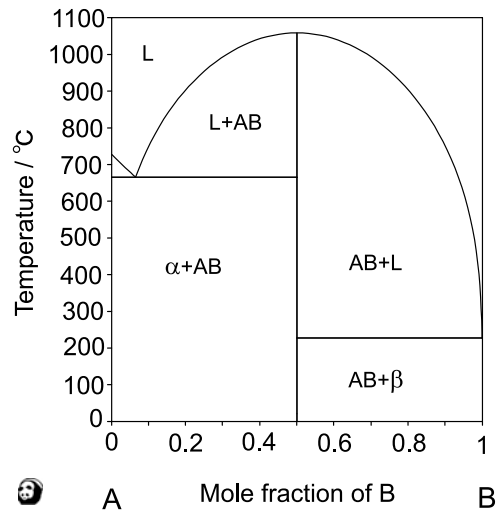


図5 化合物相を含むA-B 2元系状態図

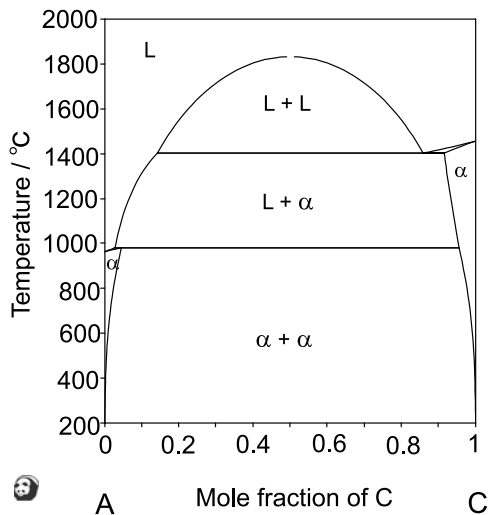


図4 A-C 2元系2液相領域型状態図

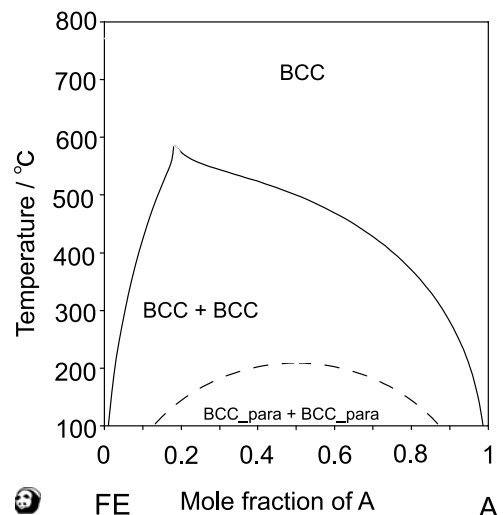


図6 2相分離線に対する磁気変態の影響

る領域が存在する。本ソフトウェアはこの領域を自動的に検出し状態図を計算する。

3.4 操作例4 (鉄鋼材料への応用)

図7は、熱力学データベースPanFeを用いたFe-13 mass % Cr-C 3元系縦断面図である。図8は同じくFe-Cr-C 3元系1000℃の等温断面図である。本ソフトウェアは計算初期点の指定を必要とせず、計算テクニックも必要とせず、多元系平衡状態図を計算する。このような複雑な状態図でも相領域の同定はマウスクリックで済み簡単である。

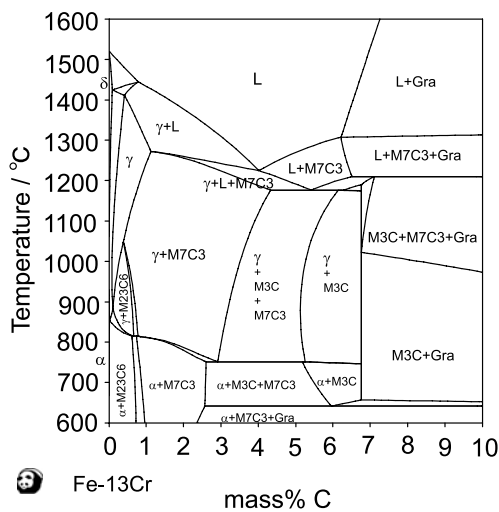


図7 Fe-13mass%Cr-C 3元系縦断面図

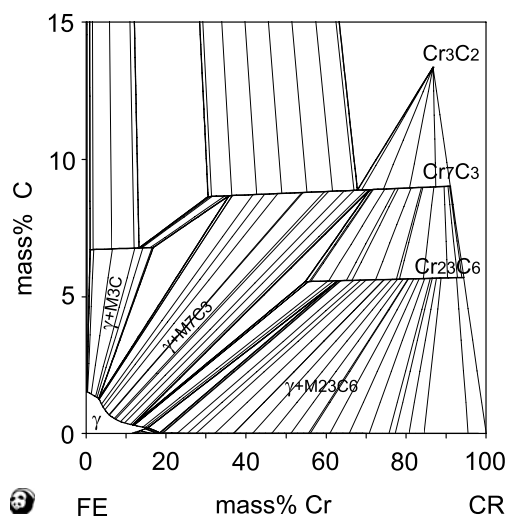


図8 Fe-Cr-C 3元系1000℃等温断面図

Fe-Mn-C 3元系において、置換型元素 Mnの拡散が侵入型元素のそれに比べて著しく遅い場合、置換型元素の拡散が起これないと想定した非平衡状態のパラ平衡 (paraequilibrium) を考える。オーステナイト (γ相) とフェライト (α相) に対して、条件式は化学ポテンシャル μ を用いて

$$\begin{aligned}\mu_C^{\alpha} &= \mu_C^{\gamma} \\ \mu_{Mn}^{\gamma} - \mu_{Mn}^{\alpha} + k(\mu_{Fe}^{\gamma} - \mu_{Fe}^{\alpha}) &= 0\end{aligned}$$

となり¹³⁾、完全平衡状態 (すべての成分元素の化学ポテンシャルが2相間で等しい) とは異なる。ここで k は溶質原子 (immobile solute) と溶媒原子の原子比である。

本ソフトウェアは平衡計算を主目的としているため、パラ平衡計算機能は用意されていない。このために計算エンジン部分のみを独立させ、C言語ユーザプログラムから関数呼び出しの形で利用できるモジュールPanEngin (パンエンジンと呼ぶ) が別途用意されている。このモジュール中にパラ平衡を計算する関数が用意される。関数に合金組成と温度を入力すると、炭素の化学ポテンシャル値、α相中の炭素濃度値とγ相中の炭素濃度値などが返される。既存の熱力学データベースをそのまま利用して計算可能である。

4 おわりに

本ソフトウェアを用いて基礎的な2元系状態図から実用材料の各種状態図まで計算できることを紹介した。また、熱力学データベースの基礎的な操作方法を紹介した。

今後はソフトウェアに関する計算テクニックが不要になると考えられる。しかしその一方で、熱力学データベースの精度を上げることが必要になるであろう。熱力学データベースは、フェーズフィールド法による組織形成シミュレーションとリンクしてさらに活用されていくことになるであろうから、計算にどの熱力学データベースを利用したかがますます重要になる。熱力学データベースが広く世界的にさらに活用されていくことを期待する。

本稿をまとめるにあたり貴重な資料を提供いただいた九州工業大学、長谷部光弘教授に感謝いたします。

Appendix

本ソフトウェアでは、相の名前に小文字が使用できる。

関数を引用する際、関数名の最後に#を付けてもよい。

相互作用パラメータ値 (式) を意図的にゼロ値にする場合は、関数ZEROを引用する。

表A-1 熱力学データベースの例 (SER基準)

Element	A	ALPHA	107.87	5745	42.55 !	\$	Ag
Element	B	ALPHA	63.546	5004	33.15 !	\$	Cu
Element	C	ALPHA	58.69	4787	29.7955 !	\$	Ni
Function	ZERO		298.15	0.0;	6000 N!		
Function	GHSERAG		298.15				
					-7209.512 +118.202013*T -23.8463314*T*LN(T) -.001790585*T**2		
					-3.98587E-07*T**3 -12011*T**(-1);		
	1234.93	Y					
					-15095.252 +190.266404*T -33.472*T*LN(T) +1.412E+29*T**(-9);		
	3000	N!					
Function	GHSERCU		298.15				
					-7770.458 +130.485235*T -24.112392*T*LN(T) -.00265684*T**2		
					+1.29223E-07*T**3 +52478*T**(-1);		
	1357.77	Y					
					-13542.026 +183.803828*T -31.38*T*LN(T) +3.642E+29*T**(-9);		
	3200	N!					
Function	GHSERNI		298.15				
					-5179.159+117.854*T-22.096*T*LN(T)-.0048407*T**2;		
	1728	Y					
					-27840.655+279.135*T-43.1*T*LN(T)+1.12754E+31*T**(-9);		
	3000	N!					
Phase	LIQUID	% 1	1.0 !				
Constituent	LIQUID	:A, B, C:	!				
Parameter	G(LIQUID, A:0)	298.15		10269-8.314*T +GHSERAG;	6000 N!		
Parameter	G(LIQUID, B:0)	298.15		11292-8.314*T +GHSERCU;	6000 N!		
Parameter	G(LIQUID, C:0)	298.15		14368-8.314*T +GHSERNI;	6000 N!		
Parameter	G(LIQUID, A,B:0)	298.15		+10000;	6000 N!		
Parameter	G(LIQUID, B,C:0)	298.15		+10000;	6000 N!		
Parameter	G(LIQUID, A,C:0)	298.15		+35000;	6000 N!		
Phase	ALPHA	% 1	1.0 !	\$ This is FCC_A1			
Constituent	ALPHA	:A, B, C:	!				
Parameter	G(ALPHA, A:0)	298.15		+GHSERAG;	6000 N!	\$ Lattice stability	
Parameter	G(ALPHA, B:0)	298.15		+GHSERCU;	6000 N!		
Parameter	G(ALPHA, C:0)	298.15		+GHSERNI;	6000 N!		
Parameter	G(ALPHA, A,B:0)	298.15		+25000;	6000 N!		
Parameter	G(ALPHA, B,C:0)	298.15		+10000;	6000 N!	\$ $\alpha + \alpha'$	
Parameter	G(ALPHA, A,C:0)	298.15		+35000;	6000 N!		

表A-2 化合物相を含むデータベースの例 (図5に対応)

Element	A	ALPHA	10	20	30 !
Element	B	BETA	40	50	60 !
Function	RR		298.15	8.314;	6000 N!
Function	ZERO		298.15	0.0;	6000 N!
Phase	LIQUID	% 1	1.0 !		
Constituent	LIQUID	:A, B:	!		
Parameter	G(LIQUID,A:0)	298.15		+1000*RR-RR*T;	6000 N!
Parameter	G(LIQUID,B:0)	298.15		+500*RR-RR*T;	6000 N!
Parameter	G(LIQUID,A,B:0)	298.15		ZERO;	6000 N!
Phase	ALPHA	% 1	1.0 !		
Constituent	ALPHA	:A:	!		
Parameter	G(ALPHA,A:0)	298.15		ZERO;	6000 N!
Phase	BETA	% 1	1.0 !		
Constituent	BETA	:B:	!		
Parameter	G(BETA,B:0)	298.15		ZERO;	6000 N!
Phase	A1B1	% 2	1	1 !	
Constituent	A1B1	:A:B:	!		
Parameter	G(A1B1,A:B:0)	298.15		-25000;	6000 N!

表A-3 磁気変態を考慮したデータベースの例 (図6に対応)

Element	A	BCC	10	20	30	!
Element	FE	BCC	55.847	4489	27.28	!
Function	ZERO	298.15	0;	3000	N	!
Type_Definition	& GES A_P_D BCC Magnetic -1.0 0.4 !					
Phase	BCC	%&	1	1.0	!	
Constituent	BCC	:A,FE: !				
Parameter	G(BCC,A;0)	298.15	ZERO;	3000	N	!
Parameter	TC(BCC,A;0)	298.15	43;	3000	N	!
Parameter	G(BCC,FE;0)	298.15	ZERO;	3000	N	!
Parameter	TC(BCC,FE;0)	298.15	1043;	3000	N	!
Parameter	BMAGN(BCC,FE;0)	298.15	2.22;	3000	N	!
Parameter	G(BCC,A,FE;0)	298.15	+8000;	3000	N	!
Phase	BCC_para	%	1	1.0	!	
Constituent	BCC_para	:A,FE: !				
Parameter	G(BCC_para,A;0)	298.15	ZERO;	3000	N	!
Parameter	G(BCC_para,FE;0)	298.15	ZERO;	3000	N	!
Parameter	G(BCC_para,A,FE;0)	298.15	+8000;	3000	N	!

参考文献

- 1) S.L. Chen, K.C. Chou and Y.A. Chang : CALPHAD 17 (1993), 237-250, 287-302.
- 2) S.L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y.A. Chang, W.A. Oates and R. Schmid-Fetzer : J. Phase Equilibria 22 (2001), 373-378.
- 3) S.L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y.A. Chang, X.Y. Yan, F.-Y. Xie, R. Schmid-Fetzer and W.A. Oates : CALPHAD 26 (2002), 175-188.
- 4) Y.A. Chang, S. Chen, F. Zhang, X. Yan, F. Xie, R. Schmid-Fetzer and W.A. Oates : Prog. Mater. Sci. 49 (2004), 313-345.
- 5) M. Hillert and M. Jarl : CALPHAD, 2 (1978), 227-238.
- 6) 大谷博司, 長谷部光弘 : ふえらむ, 11 (2006), 457-463.
- 7) 阿部太一 : ふえらむ, 11 (2006), 520-527.
- 8) 山下孝子 : ふえらむ, 8 (2003), 316-321.
- 9) 及川勝成, 光井啓, 石田清仁 : 材料とプロセス CAMP-ISIJ, 18 (2005), 1276-1279.
- 10) A.T. Dinsdale : CALPHAD, 15 (1991), 317-425.
- 11) 西澤泰二 : ミクロ組織の熱力学, 日本金属学会 (2005), 92.
- 12) 西澤泰二, 長谷部光弘 : 鉄と鋼, 67 (1981), 1887-1898.
- 13) J.B. Gilmour, G.R. Purdy and J.S. Kirkaldy : Metall. Trans., 3 (1972), 1455-1464.

(2006年8月1日受付)