



統合化熱力学データベースの現状

松宮 徹*・清瀬 明人*

State of the Art in Integrated Thermodynamic Databases

Tooru MATSUMIYA and Akihito KIYOSE

Synopsis : Integrated thermodynamic databases (ITDs) and its applications have been reviewed. Thermodynamic quantities and phase diagram of practical multi component steels and slags calculated by using the ITDs have been found to agree well with measurements. Transformation structure, precipitation and composition change of molten steel due to reaction with molten slag can be predicted by using process simulation model in which ITD is used as a subroutine program. Calculation accuracy depends on the experimental data which is used to determine thermodynamic parameters in the ITDs. From this viewpoint, it is very important to accumulate accurate experimental data. The following recent movements can be mentioned: 1) Calculation models for prediction of thermodynamic properties at surface/interface have also been developed. 2) Application programs such as analysis of solidification and refining have been built in the ITDs. 3) *Ab initio* calculation software has been available and its result have been converted to database for CALPHAD approach.

Key words: thermodynamics; database; mathematical model; model simulation.

1. 緒言

熱力学諸量は、材料設計、材料製造プロセス設計のための基礎データとして欠かすことのできないデータである。これらのデータは、「熱力学データ集」あるいは「合金状態図集」として古くから編集され、利用されてきた。しかしながら、熱力学データを用いた平衡計算は、方程式の複雑さから、電算機を用いない場合は、多くても数元系の反応の平衡を求めるのに留まり、実用的な多元系の平衡計算は困難であった。ところが、1971年に、多元平衡解析計算プログラム SOLGASMIX¹⁾ が開発され、1973年に計算状態図に関する国際会議 CALPHAD が創設されたのを機に、液体、固溶体の自由エネルギーをモデル化して数式として記述する研究や SOLGASMIX 等のプログラムを用いて、多元系状態図の計算が盛んに行われるようになった。1980年代になって、計算機に載る形式で整理された熱力学データベース、平衡計算・状態図・反応プロセスをシミュレーションするモジュール、および、その結果を作図するモジュールを総合した統合化熱力学データベースが出現した。Thermo-Calc²⁾、ChemSage³⁾、F*A*C*T⁴⁾、MALT2⁵⁾、MTDATA^{6,7)} などはその代表例である。これらの計算熱力学ソフトは単に平衡計算を行うだけでなく、鋼凝固モデルや精錬反応モデルと組合せて、プロセスのシミュレーションに用いられるようになってきており、さらに、近年はバルクのみならず、表界面の熱力学データの計算^{8,9)}にも利用されるようになってきている。そこで本報では、まず、

計算熱力学の原理と手法を簡潔に述べ、主として、鉄鋼材料、鉄鋼製造プロセスへの適用を例にとり、統合化熱力学データベースの現状を述べる。

2. 計算熱力学の原理

活量やエンタルピー等の熱力学データから、注目する相の自由エネルギー関数を熱力学モデルによって数式で記述し、系全体の自由エネルギーの最小化条件を用いて、平衡状態を計算する手法を CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) の手法と呼ぶ。

自由エネルギー関数の数式化に関して、相 i のモル自由エネルギー G_i は、一般的に (1) 式のように表される。

$$G_i = \sum_{j=1}^l \{g_{ij}^{\circ} + RT \ln(\gamma_{ij} X_{ij})\} n_{ij} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 g° : 標準自由エネルギー、 X : モル分率、 γ : 活量係数、 R : ガス定数、 T : 絶対温度であり、添字 j は相 i を構成する成分を表し、 l はその総数である。二元系および多元系の溶液に対して、過剰自由エネルギー項 $RT \ln \gamma_{ij}$ を熱力学モデルを用いて温度や組成の関数として記述し、関数の形に応じた係数値 (相互作用パラメータ) を実験値から定めてデータベースに格納する。

つぎに、ある温度、ある圧力下で、平衡状態を計算する方法は次の通りである。すなわち、まず、各相中の化学種のモル数 n_{ij} を未知数として各相の自由エネルギーを計算

し、これらの和をとって、系全体の自由エネルギーを求める。

$$G = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{s_i} (g_{ij}^{\circ} + RT \ln a_{ij}) n_{ij} \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 G ：全自由エネルギー、 p ：相の数、 s_i ：相 i を構成する化学種の数、 g_{ij}° ：相 i 中の化学種 j の標準生成自由エネルギー、 n_{ij} ：相 i 中の化学種 j のモル数、 a_{ij} ：相 i 中の化学種 j の活量であり、 $\gamma_{ij} X_{ij}$ に等しい。したがって、活量は上述の組成、温度、圧力の関数として表現して格納されたデータベースを用いて求められる、 n_{ij} の関数である。すべての相に含まれる成分元素のそれぞれの合計モル数を系の組成によって一定に拘束しながら、系全体の自由エネルギー G を n_{ij} に対して最小化する。拘束条件は次式で表される。

$$\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{s_i} \alpha_{ijk} n_{ij} = b_k \dots\dots\dots(3)$$

ここで、 α_{ijk} ：相 i 中の化学種 j の 1 モルに含まれる元素 k のモル数、 b_k ：対象系中の元素 k の総モル数である。拘束条件付きの G の最小値問題を解くにあたっては、ラグランジュの未定乗数法を用いる。この場合ラグランジアンは次式で示される。

$$L = G - \sum_{k=1}^K \lambda_k \left(b_k - \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{s_i} \alpha_{ijk} n_{ij} \right) \dots\dots\dots(4)$$

ここで、 λ_k ：未定乗数、 K ：対象系を構成する全元素の数である。解くべき未知数は n_{ij} と λ_k であり、これらを式 (3) に示した拘束条件式と次の最小化の条件式と連立させて解く。

$$\partial L / \partial n_{ij} = 0 \dots\dots\dots(5)$$

未知数の数は n_{ij} の総数と λ_k の総数との和だけあるが、方程式の数も n_{ij} の総数だけ式 (5) があり、 λ_k の総数だけ式 (3) があるので、これらの値は求められる。全体の自由エネルギー G を最小にする n_{ij} が求まると、平衡状態にある各相のモル数および組成が求まる。

3. 統合化熱力学データベースシステム

3.1 基本構成

統合化熱力学データベースシステムは、データベースと計算プログラムから構成される。データベースは文字通り熱力学諸量が数式化され格納されている。計算プログラムでは、データベースからのデータの検索、平衡計算、および計算結果の出力（作表、作図）の機能がある。さらに、

Table 1. URLs of the representative integrated thermodynamic databases.

Name	URL
Thermo-Calc	http://www.met.kth.se/tc/
F*A*C*T	http://www.crct.polymtl.ca/FACT/fact.htm
ChemSage	http://gtserv.lth.rwth-aachen.de/sp/tt/
MTDATA	http://www.npl.co.uk/npl/cmmt/mtdata/mtdata.html
MALT2	http://www.aist.go.jp/NIMC/sofc/thermo-j.html
PANDAT	http://www.computherm.com/
HSC Chemistry	http://www.outokumpu.fi/hsc/
THERMADATA	http://thermodata.online.fr/thermang/accueil.html
Chemical WorkBench	http://www.kintech.ru/products.htm

利用者が実験データから熱力学パラメータを評価するためのツールも用意されている。これらの基本的な機能については、いずれの統合化熱力学データベースも持っており、最近みられる、熱力学データの共有化や F*A*C*T と ChemSage の融合による FactSage の出現にみられるような計算ソフトの融合により、各種データベース間の差が小さくなってきている。そこで、ここでは、個々のデータベースの特徴は省略し、いずれのデータベースにも具備されている基本的な機能について述べる。個々のデータベースの詳細については、インターネットで最新の情報を得ることができる。Table 1 に主なデータベースの URL を示したので参照されたい。

3.2 データベース

データベースには、化合物の標準生成エンタルピー、標準生成エントロピーおよび定圧比熱の温度関数の係数が格納されている。さらに、溶液については、混合の自由エネルギーを温度と組成の関数で表したときの各係数が納められている。統合化熱力学データベースシステムにおけるデータベースはいくつかのグループあるいはプロジェクトによって共同で編集されている。したがって、データベースは各システムで共有されているものが多い。代表的なデータベースを次に示す。

JANAF データベース¹⁰：無機化合物の標準生成自由エネルギー、比熱等を温度ごとにまとめて編集している。

SGTE 無機化合物データベース¹¹：ヨーロッパの熱力学データ編纂研究グループが編纂した無機化合物のデータベース。JANAF, Knacke のデータベースを再評価し、さらにアップグレードを続けている。約 4000 種。

SGTE 溶液データベース²：SGTE が編纂した二元系、三元系合金の溶体の熱力学データ、SGTE に参画している研究室で適用系の拡張が精力的に行われている。

NBS/ASM データベース¹²：CALPHAD の手法を用いて、主に正則溶体モデルで評価した二元系、三元系合金、酸化物のデータ。

溶融スラグでは、セルモデルのパラメータ¹³ や多項式型の展開式などのデータベースがある

このほか、MALT²⁵ では、独自のデータベース (4932

種)を作成している。

3.3 熱力学諸量の検索と表示

検索プログラムでは、ユーザーの指示により、データベースより必要なデータを計算機のメモリー上に読み取る機能を持つ。データベースからのデータの検索はメニュー形式かインタラクティブなコマンド入力によって行われる。読み込まれたデータは、引き続き平衡計算に利用されるほか、種々の形式の出力機能によって表あるいは図として出力できるようになっている。Fig. 1は、純鉄の比熱の温度依存性を計算した結果である¹⁴⁾。また、JANAF形式の数表を作成する機能も用意されている。

3.4 平衡計算機能

平衡計算プログラムでは、検索プログラムで読み取られたデータをもとに一つの条件で平衡計算をしたり、組成・温度を変化させながら平衡計算を繰り返すことで状態図の相境界の計算を行う。

熱力学平衡状態を計算するための方法としては、前述の系全体の自由エネルギーを最小化する条件を求める方法が一般的である。このための計算手法は SOLGASMIX の開発でほぼ完成されている。Thermo-Calc の POLY-3 モジュール、MTDATA の MULTIPHASE 等 SOLGASMIX を平衡計算ルーチンとして用いていないものもあるが、本質的には SOLGASMIX と同等と見なすことができる。

平衡計算をある変数軸に沿って計算することで、熱力学諸量のその変数に対する変化を求めることができる。例えば、温度を軸にとり、上下限と計算間隔を指定すれば、その範囲における熱力学諸量の温度依存性を計算することができる。

さらに、平衡計算を組成、温度を変化させて、繰り返し計算することによって、相境界の計算、すなわち、状態図の計算ができる。

3.5 作図機能

いずれのデータベースも平衡計算の結果をグラフ化したり、状態図を図示する機能が標準的に装備されている。複雑な状態図では相領域の同定が困難であるので、相境界線上にどのような相の境界を表しているのかを表示する機能も用意されている。計算結果だけでなく、実験データも併示できるようになっている。

3.6 データアセスメント機能

熱力学データベースは現在でも、拡張、再評価が行われているが、与えられるデータベースだけで計算される系は限られたものであり、目的とする系がデータベースになければ利用者みずから熱力学的評価をする必要がある。実験データから相互作用パラメータなどの熱力学パラメータを求めるための機能が装備されているものが多い。例えば、Thermo-Calc の PARROT モジュールでは、従来の文献から選択した状態図や熱力学データを実験条件とともにモジュールに読み取らせ、モデルの熱力学パラメータを変化

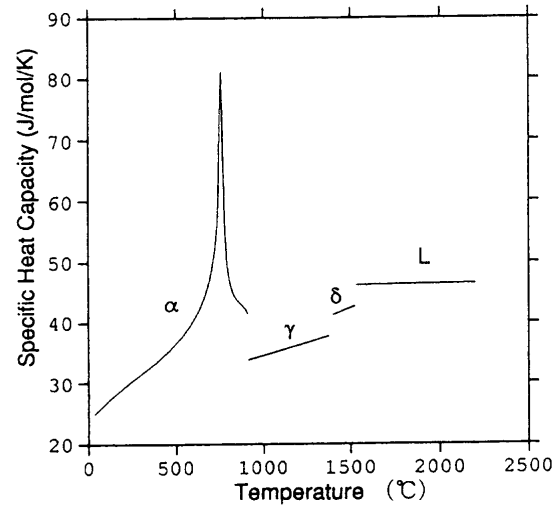


Fig. 1. Temperature dependence of specific heat of iron calculated by using Thermo-Calc.¹⁴⁾

させて同じ条件で計算した結果と実験値との差が許容限度内に収まるまで繰り返すことでパラメータを求めることができる。

3.7 利用環境

統合化熱力学データベースが利用できる計算機は、それぞれの開発に使用された計算機により異なっていたが、最近では、パーソナルコンピュータ (PC) の高速化、大メモリー化により、ほとんどのデータベースがPC上で動作する。

3.8 最近の情勢

最近では新たな熱力学データの実験値が少なく、どのシステムでもデータベースの拡充が進んでおらず、応用ソフトの拡充へと展開を転換してきている。例えば次章で述べる凝固解析や精錬反応等への応用ソフトが統合化データベースに組み込まれるようになってきた。

一方、第一原理計算の汎用ソフトも出現し始め、それらを用いた計算結果を CALPHAD 法のデータベースに変換して用いるアプローチがみられるようになってきている。

4. 統合化熱力学データベースを用いた解析例

4.1 平衡計算

鉄合金においては、これまでかなりのデータの蓄積があり、例えば、Fig. 2 に示すような実用鋼の状態図の計算が可能になってきている¹⁵⁾。しかしながら、比較的単純な系においても、まだ、データが不十分な場合もある。データはあるものの、その形式 (関数形) が使用している計算ソフト特有の形式になっていない場合はデータの変換をすることで計算が可能になる。Fig. 3 は、山下ら¹⁶⁾ が B 添加鋼におけるセメントタイトの析出挙動を解析するために計算したものである。計算には Thermo-Calc を用いているが、Fe-B-C 三元系の熱力学データは収録されていないので、

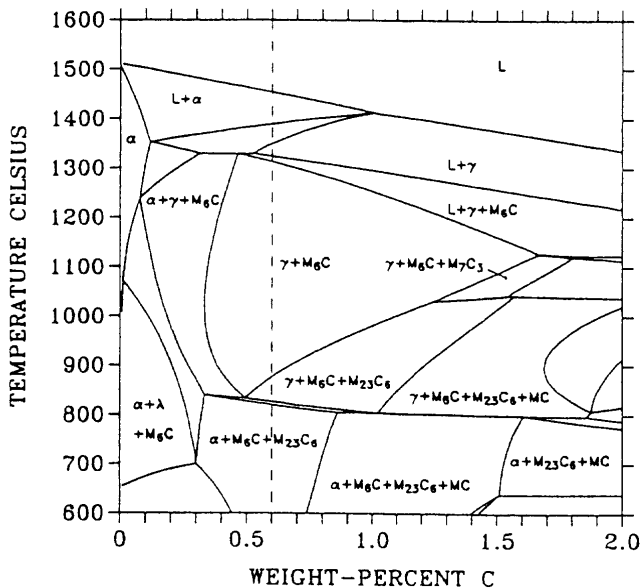


Fig. 2. Calculated phase diagram of high speed steel.¹⁵⁾

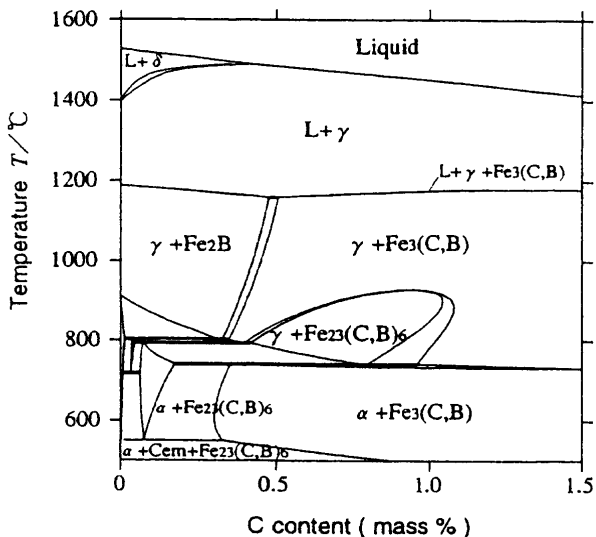


Fig. 3. Calculated phase diagram of Fe-0.1mass%B-C ternary system.¹⁶⁾

別途評価されたデータを Thermo-Calc 用に変換して用いている。

4.2 動力学モデルのサブルーチンとしての利用

4.2.1 拡散律速型変態・析出の解析

Agren は変態あるいは析出界面での平衡を仮定して、拡散律速の変態・析出の解析プログラム DICTRA を開発している^{17,18)}。DICTRA では拡散係数の組成依存性を計算するのに必要な化学ポテンシャルを Thermo-Calc に格納されている熱力学データベースを用いて計算し、さらに、駆動力の計算に必要な界面での溶質濃度を局所平衡を仮定して Thermo-Calc を用いて計算している。Fig. 4 はステンレス鋼のオーステナイト変態時におけるクロム濃度分布の計算結果を実験値と比較した例である¹⁹⁾。オーステナイトに分配されないで変態界面から排出されたクロムがフェライト

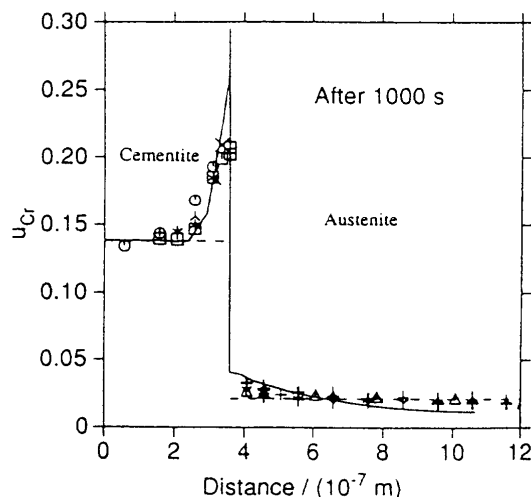


Fig. 4. Comparison of calculated profile of Cr content with experimental one at austenite/cementite interface.¹⁹⁾

側でパイルアップしている様子が解析され、実験値ともよく一致している。

4.2.2 凝固プロセスの解析

著者の一人らはステンレス鋼の溶接部の凝固組織を解析するにあたって、これら界面での平衡を多元状態図の計算をする場合と同じ方法で解析しながら、溶質移動については拡散方程式を解く方法を開発した²⁰⁾。

ステンレス鋼の溶接部における残留δ相の分率は溶接部の耐割れ性に大きく影響する。ステンレス鋼は成分に依存して、凝固の様式は初晶がγ相である様式からδ相である様式にわたる。δ相は温度低下とともにγ相へと変態する。そこで、溶接部の組成、溶接条件(抜熱条件)で残留するδ相の割合がどのように変化するか数学的に解析した。以前の解析法と同様にデンドライト主軸方向の拡散を無視して、基本的には横断面内の半径方向の一次元の拡散を有限差分法で計算した。液相内は溶質完全混合、固液界面では平衡を仮定した。溶接条件から求められる抜熱速度Qから以下の熱収支式によって固液界面の進展速度 df_s/dt 、および、冷却速度 dT/dt を求めた。

$$Qdt = \rho C_p dT + \rho \Delta H_s df_s \dots \dots \dots (6)$$

ここで、Qは単位体積・単位時間あたりの抜熱量、ρは密度、 C_p は比熱、また、 ΔH_s は凝固潜熱を示す。具体的には、時間刻みdtごとに液相部分の要素(均一混合を仮定しているからすべて同一濃度)と固液界面の存在する要素との総溶質量に対して、温度低下量を設定し、その温度で熱力学平衡計算を行って(計算ソフトThermo-Calcを使用)固相率の増加量を求める。この設定した温度低下量とそれに基づき計算された固相率増分とが式(6)を満足するよう温度の低下量を反復計算によって決める。

一方、固相要素間の拡散は直接差分法で解析し各要素内の濃度を更新させた。そして、上述した方法で温度は更新

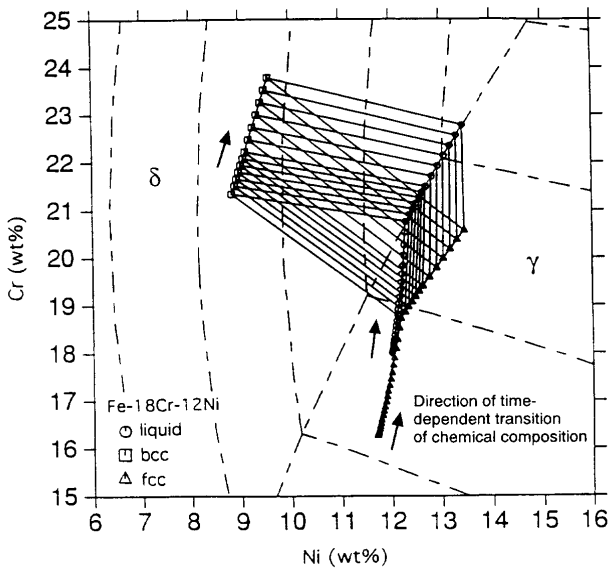


Fig. 5. Calculated solidification path of Fe-18mass%Cr-12mass%Ni stainless steel.²⁰⁾

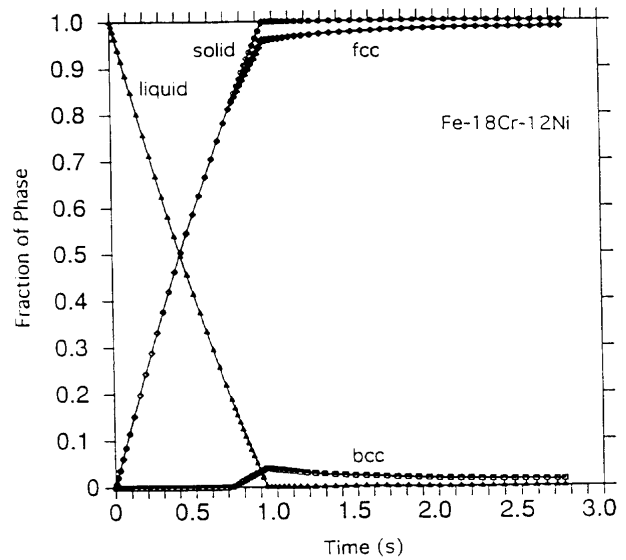


Fig. 6. Change in phase fraction of Fe-18mass%Cr-12mass%Ni stainless steel during solidification.²⁰⁾

されているので、時間刻みごとに δ 相各要素の δ 相の安定性を検定し、もし γ 相がでるようであれば変態量を計算した。 γ 相への変態速度に関しては、要素ごとに、拡散速度の大きい δ 相部分には溶質の完全混合を仮定し、成長してくる拡散係数の小さい γ 相内では δ/γ 界面からの溶質の拡散を部分的に考慮して、次の Clyne-Kurz の凝固ミクロ偏析の式²¹⁾ (7) 式を援用して、 δ 相が安定するまで γ 相を増加させた。

$$C_L = C_0 \{1 - (1 - 2\Omega k) f_s\}^{(k-1)/(1-2\Omega k)} \dots \dots \dots (7)$$

C_L は固相内溶質濃度、 k は固液平衡分配係数、 C_0 は平均濃度、 f_s は固相率である。また、 Ω は次式で与えられる。

$$\Omega = \alpha \{1 - \exp(-1/\alpha)\} - 1/2 \exp(-1/2\alpha) \dots \dots \dots (8)$$

この凝固のミクロ偏析モデルでは液相内の溶質の完全混合、固液界面での平衡を仮定し、固相内の拡散を部分的に考慮している。 $\alpha = D_s t_s / L^2$ (D_s は固相内の溶質の拡散係数、 t_s は部分凝固時間、 L は二次アーム間隔の半分)は凝固パラメータとよばれ、固相内への拡散の影響の大きさを示す。 Ω は α を補正したものであり同様に固相内への拡散の影響を示す。

すなわち、式(7)で C_L, f_s の代わりに δ 相内濃度 C_δ, γ 相率 f_γ をそれぞれ用いると、 γ 相率 f_γ が $f_\gamma + \Delta f_\gamma$ に変化した時の δ 相内濃度 C'_δ は以下のように表される。

$$C'_\delta = C_\delta \left[\frac{1 - (1 - 2\Omega k)(f_\gamma + \Delta f_\gamma)}{1 - (1 - 2\Omega k)f_\gamma} \right]^{(k-1)/(1-2\Omega k)} \dots \dots \dots (9)$$

C'_δ が δ 相の安定する臨界の濃度になるように Δf_γ を選択する。ここで、 k は δ/γ 相間の分配係数であり、 Ω は前時間ステップでの df_γ/dt の逆数を t_s ('部分変態時間')、1次

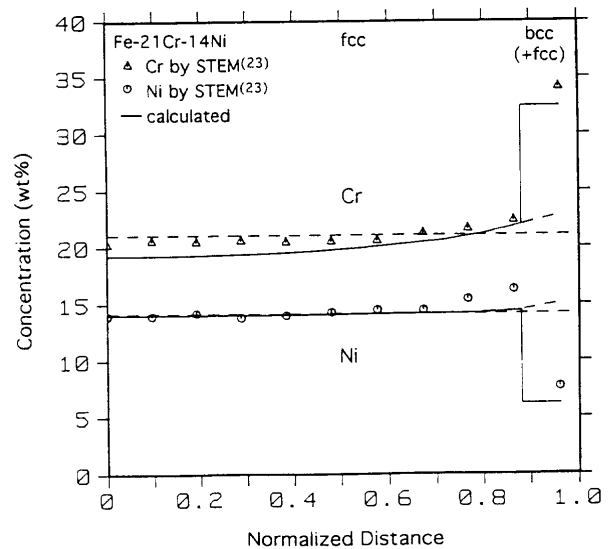


Fig. 7. Solute distribution of Fe-21mass%Cr-14mass%Ni stainless steel during solidification.²⁰⁾

アーム間隔の半方を L とし、 γ 相中の拡散係数を D_s として算出した α を用いて計算する。

計算された凝固パスの一例を Fig. 5 に示す。この組成のステンレス鋼は、初晶は γ 相であり、 γ 相がでている間はNiの固液分配係数は1に近く、Crだけが液相に濃化していく。やがて液相の組成が共晶線に達すると δ 相も晶出を開始し、その後は温度低下とともに三相平衡を保ちながら液相組成は共晶線に沿って移行し、凝固を完了する。この間の液相および γ, δ 各相の分率は Fig. 6 に示すように変化する。凝固完了後、 δ 相は固相変態により γ 相に変態して分率が減っていく。温度が十分低下して溶質拡散が進まず、変態が事実上停止した時点での δ 相分率が溶接部の残留 δ 相分率であると考えられる。この間の1次アーム横断面内の濃度分布 (Fig. 7), および、各種成分のステンレス鋼す

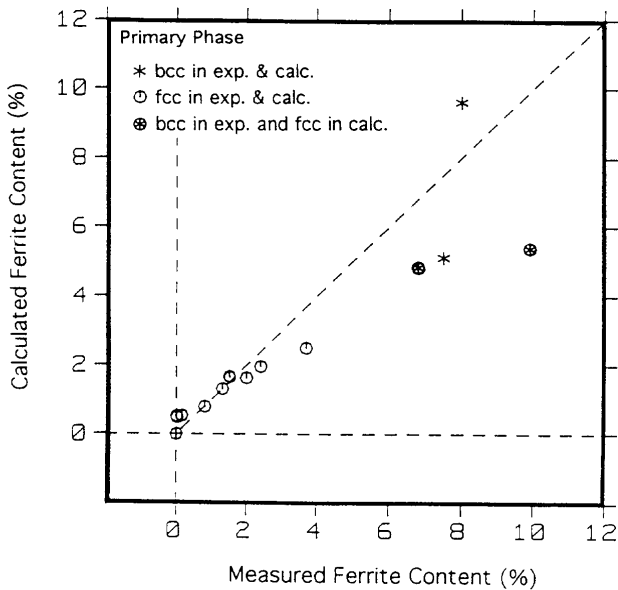


Fig. 8. Comparison of calculated residual ferrite content with measured one.²⁰⁾

すべての場合についての δ 相の残留量計算値 (Fig. 8) は実験値とまずまずの対応がみられる。

4.2.3 凝固過程における非金属介在物の組成変化の解析

鋼中の非金属介在物は通常は鋼の機械的性質を低下させるので、極力除去するよう対策がうたれる。しかし、微小なものまで完全に除くことはできないので、介在物の組成を制御してその無害化が図られる。また、近年、組織形成を制御するために、介在物を変態核の形成サイトとして作用させる積極的な利用も推進されている^{22,23)}。そこで、介在物の組成を予測することが重要である。上述のごとく鋼の凝固中に残溶鋼中には凝固偏析が生じるので、当然ながら介在物もこの影響を受けて組成が変化する。そこで、製品内の介在物の組成を予測するために、鋼凝固中の介在物の組成変化を解析した^{24,25)}。

凝固偏析については Clyne-Kurz のマイクロ偏析の式が導かれた場合の仮定に準じて固相内への拡散を部分的に考慮する。残溶鋼中の介在物は溶鋼と熱力学的関係を保って変化するものとした。基本方程式は次の溶質の収支式である。

$$(1-k^i)C_L^i df_s = (1-f_s)dC_L^i + 2\Omega^i k^i f_s dC_L^i + \sum_j R_{ij} dP_j \dots\dots(10)$$

ここで、 C_L^i は液相中の溶質濃度を表し、上付き添え字 i は溶質 i についての量であることを示す。右辺第3項を除くと、(10) 式は以下のように説明される。すなわち、左辺は固相率が df_s だけ増加した際に固液界面から固液分配により溶質 i が排出される量を示す。その内、既に凝固している固相中に拡散して消化される分 (右辺第2項) を差し引いた残りが $(1-f_s)$ の分率をもつ液相の溶質濃度を dC_L^i だけ増加させると説明される。右辺第3項は介在物 j が dP_j

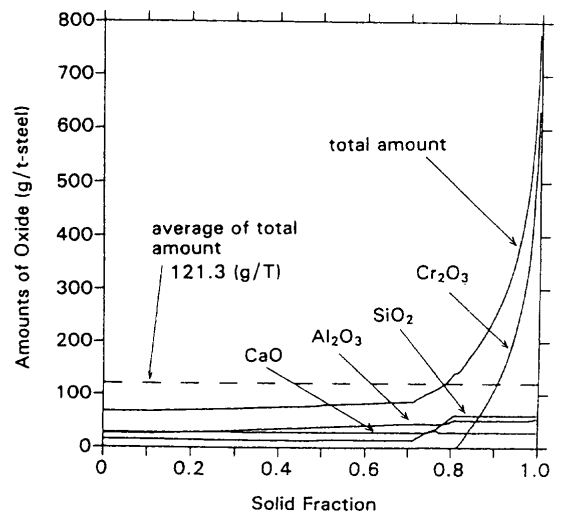


Fig. 9. Change in composition of non-metallic inclusion in stainless steel during solidification.²⁷⁾

だけ増加し、これによって消費される溶質量を表す。ここで、 R_{ij} は1モルの介在物 j に含まれる溶質 i のモル数を示す。この項がなければ式 (10) は偏析の式 (7) 式の微分式と同じであったのが、介在物 j が晶出してくると新たな未知数 dP_j が追加されるわけであるが、この場合、先の仮定により、介在物 j と溶鋼間の平衡関係を示す関係式 (11) 式が新たに付け加わるので、固相率の増加にともなう残溶鋼中の介在物 j の量と溶質 i の濃度の変化を計算することができる。

$$\prod_i a_i^{R_{ij}} / a_j = K_j \dots\dots\dots(11)$$

ここで、 a_i は溶質 i の活量 (C_L^i の関数)、 a_j は介在物 j の活量 (P_j の関数)、 K_j は平衡定数 (温度の関数、すなわち C_L^i の関数) である。同様の解析は状態図の計算機シミュレーションに用いる多元熱力学平衡計算法とデータベースの利用により、もっと汎用的な解法に改良できる^{26,27)}。ある温度を設定して平衡計算をし、マトリックス固相の晶出に加えて非金属介在物の晶出をも同時に計算する。次に、 C_L^i の前ステップからの増分を固相内拡散分の補正を加えて求め、現ステップでの C_L^i を修正する。また、非金属介在物については固液にわたって一様に分布するものとして、液相内に残された非金属介在物と C_L^i との総和から液相内の組成を求める。そして、次のステップでは固相分を切り離し、この液相を対象に、少し温度を下げた設定で平衡計算をして、再びマトリックス固相と非金属介在物の晶出および溶存溶質量の分配を計算する。以降この操作を繰り返す。この方法を用いて 21%Cr-11%Ni ステンレス鋼 (0.1%Si-0.02%Al-0.002%Ca-0.005%O、いずれも重量%) の凝固過程の C_L^i , P_j の変化を解析した結果を Fig. 9²⁷⁾ に示す。Cr₂O₃ の晶出も子細に解析され、ステンレス鋼中の非金属介在物の制御に活用できる。

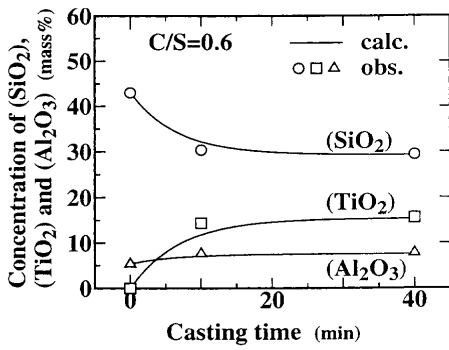


Fig. 10. Comparison of calculated composition change of mold flux during casting of high titanium steel with observed one.³⁰⁾

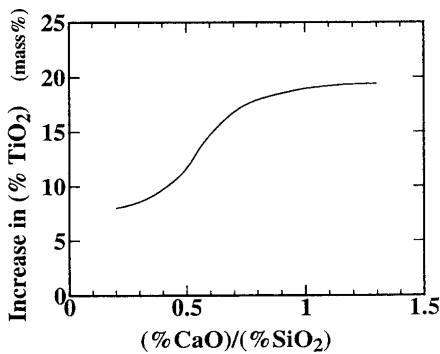


Fig. 11. Estimated effect of (%CaO)/(%SiO₂) in the mold flux on increase in (%TiO₂) during casting of high titanium steel.³⁰⁾

4.2.4 スラグ/メタル間反応解析

アルミやチタンなどの強脱酸元素の濃度が高い溶鋼を連続铸造する際、モールドフラックス中の SiO₂ が溶鋼中の強脱酸元素によって還元されフラックス組成が大きく変化し、粘性値などが設計値から大きく変化することがある。与えられた溶鋼組成に対して組成変化が最も小さいフラックス組成を計算することができれば、フラックス設計に有用である。セルモデル²⁸⁾を用いた溶融酸化物中活量計算プログラムで溶融フラックス中の各成分の活量係数を計算し、競合反応モデル²⁹⁾と組合せて、溶鋼/フラックス間の反応による物質流束を計算し、さらに、溶鋼とフラックスの物質収支を考慮して溶鋼およびフラックスの組成変化を計算するモデルが開発されている³⁰⁾。Fig.10, Fig.11 に示すように、铸造中のモールドフラックスの組成変化をほぼ再現でき、TiO₂ 濃度の変化に及ぼす CaO/SiO₂ の影響も計算でき、铸造中の組成変化を極力抑制するための初期フラックス組成の設計に活用されている。

4.3 他物性計算

熱力学データベースを用いて、バルクの熱力学諸量だけでなく、表面エネルギーや界面エネルギーが計算できる。Tanaka and Hara⁸⁾ はバルクの熱力学データベースと Butler の式³¹⁾を組合せて溶融合金や溶融スラグの表面張力を計算し、実測データを再現できることを示している。さらに、

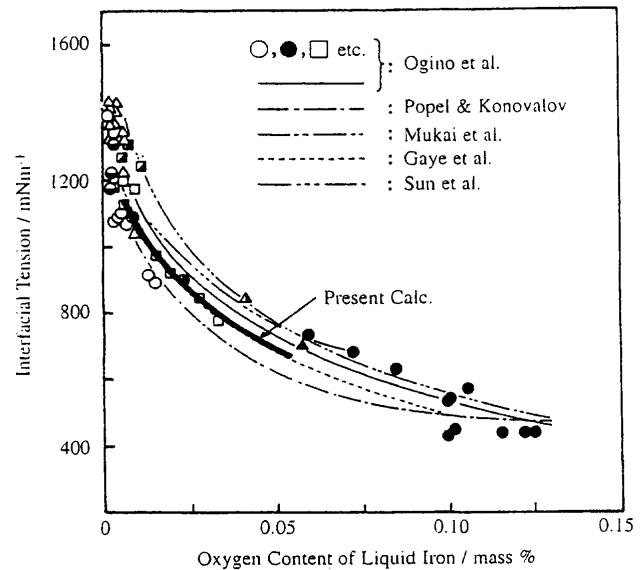


Fig. 12. Comparison of calculated results of interfacial tension between liquid steel and molten slag with literature values.⁸⁾

Girifalco-Good の式³²⁾とも組合せて、溶融鉄合金と溶融スラグの界面張力を計算している。Fig.12 に CaO-SiO₂-Al₂O₃-FeO 系溶融スラグと溶鉄間の界面エネルギーの計算値を実測値と比較した結果を示す。

T. Tanaka *et al.*⁹⁾ は、熱力学データベースと Seetharaman *et al.*^{33,34)} によって提出された液体合金の粘性の式 (12), (13) 式を組合せて、液体合金の液相線温度と粘性を同時に計算している。

$$\eta = 39.9 \times 10^{-11} (\rho/M) \cdot \exp(\Delta G^*/RT) \dots \dots \dots (12)$$

$$\Delta G^* = \sum N_i \Delta G_i^* + 3RT \sum N_i N_j + RT \sum N_i \ln N_i + G^E(T, N_B^B) \dots \dots \dots (13)$$

ここで、 $\rho = \sum N_i \rho_i$, $M = \sum N_i M_i$, M_i は純粋な成分 i のモル重量、 ΔG_i^* は純粋な成分 i の活性化エネルギーである。このモデルにおいて、液体合金の粘性の活性化エネルギー ΔG^* は ΔG_i^* と合金の過剰自由エネルギー $G^E(T, N_B^B)$ からなり、 $G^E(T, N_B^B)$ は熱力学データベースより求めることができる。このようにして求めた Sn-Sb-Bi 合金の液相面温度と粘性の計算結果を Fig.13 に示す。

さらに他の物性についても、物性値間の相関式³⁵⁾を用いることにより、バルクの熱力学データから種々の物性値の予測が可能になると期待される。

5. 結言

近年、市販の統合化熱力学データベースを用いて、多元系の実用鉄合金、スラグの熱力学諸量や状態図の計算が可能になってきている。また、統合化熱力学データベースをサブルーチンとして、変態界面、析出界面などの反応界面

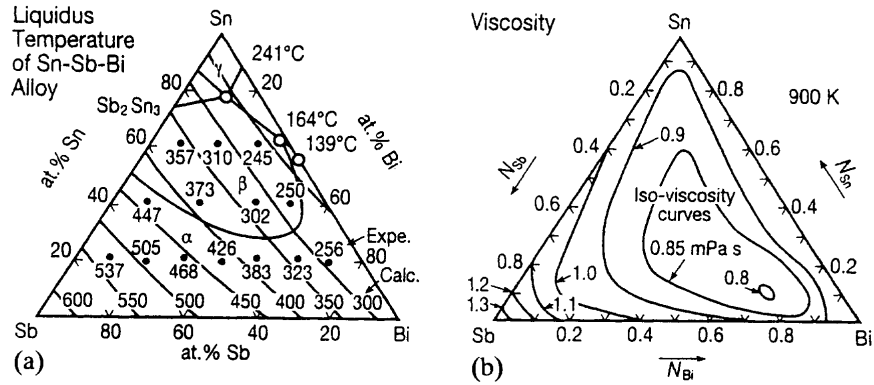


Fig. 13. Calculated results of (a) liquidus and (b) viscosity in Sn-Sb-Bi ternary alloys obtained from a set of thermodynamic data.⁸⁾

での平衡計算に用いて、変態組織や、析出の予測、スラグ/溶鉄反応による溶鉄組成の経時変化の予測も可能になってきている。さらに、バルクの熱力学諸量だけでなく、表面張力の予測計算も可能となっており、物性値間の相関を利用して、種々の物性の予測計算への発展が期待される。また、最近では、どのシステムも応用ソフトの拡充へと展開を転換してきており、凝固解析や精錬反応などの応用ソフトが統合化データベースに組み込まれるようになってきた。一方、第一原理計算の汎用ソフトも出現し始め、それらを用いた計算結果をCALPHAD法のデータベースに変換して用いるアプローチがみられるようになってきている。

計算精度は、データベース中のパラメータを決定するためのもとなる実験データの精度に依存している。今後とも、高精度の実験データの集積が重要である。とくに鉄鋼製造に関係するが、実験データがない、あるいは、きわめて少ない系におけるデータの整備が必要である。

文 献

- 1) G.Eriksson: *Chem. Scr.*, **8** (1975), 100.
- 2) B.Sundman, B.Jansson and J-O.Andersson: *Calphad*, **9** (1985), 153.
- 3) G.Eriksson and K.Hack: *Metall. Trans. B*, **21B** (1990), 105.
- 4) W.T.Thompson, G.Eriksson, A.D.Pelton and C.W.Bale: *Proc. Metall. Soc. of CIM, Montreal '88*, **11** (1988), 87.
- 5) 熱力学データベース MALT2, 日本熱測定学会編, 科学技術社, 東京, (1992).
- 6) T.I.Barry, A.T.Dinsdale, R.H.Davies, J.Gisby, N.J.Pugh, S.M.Hodson and M.Lacy: *MTDATA Handbook, Documentation for the NPL Metallurgical and Thermochemical Databank, National Physical Laboratory, Teddington*, (1987).
- 7) A.T.Dinsdale, S.M.Hodson, T.I.Barry and J.R.Taylor: *Proc. Metall. Soc. of CIM, Montreal '88*, **11** (1988), 59.
- 8) T.Tanaka and S.Hara: *Z. Metallkd.*, **90** (1999), 5.
- 9) T.Tanaka, K.Hack and S.Hara: *MRS Bull.*, **24** (1999), 45.
- 10) M.W.Chase, Jr.: *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4th ed., American Institute of Physics, College Park, (1998), Monograph 9

(Part I and Part II).

- 11) A.T.Disdale: *Calphad*, **7** (1983), 137.
- 12) *Bulletin Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Metals Park, (1980).
- 13) H.Gaye and J.Welfringer: *2nd Int. Symp. on Metallurgical Slags and Fluxes*, The Metall. Soc. AIME, Wallendale, (1984), 357.
- 14) 山田 巨: 日本金属学会セミナーテキスト “材料開発・設計における状態図の基礎と応用”, 日本金属学会, 仙台, (1994), 93.
- 15) P.Gustafson: *TRITA-MAC-354*, Div. Phys. Met., Royal Inst. Technol., Stockholm, (1987).
- 16) T.Yamashita, A.Matsuzaki, S.Takajo and M.Hasebe: *J. Jpn. Inst. Met.*, **6** (1999), 708.
- 17) J.Agren: *J. Phys. Chem. Solids*, **43** (1982), 385.
- 18) J.Agren: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 291.
- 19) Z.K.Liu, L.Hoglund, B.Jonsson and J.Agren: *Metall. Trans. A*, **22A** (1991), 1745.
- 20) T.Koseki, T.Matsumiya, W.Yamada and T.Ogawa: *Metall. Trans. A*, **25A** (1994), 1309.
- 21) T.W.Clyne and W.Kurz: *Metall. Trans. A*, **12A** (1981), 965.
- 22) J.Takamura and S.Mizoguchi: *Proc. 6th Int. Iron and Steel Cong., Vol. 1, ISIJ, Tokyo*, (1990), 591.
- 23) S.Mizoguchi and J.Takamura: *Proc. 6th Int. Iron and Steel Cong., Vol. 1, ISIJ, Tokyo*, (1990), 598.
- 24) T.Matsumiya and T.Ohashi: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), S1069.
- 25) T.Matsumiya: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **31** (1992), 13.
- 26) W.Yamada, T.Matsumiya and A.Ito: *Proc. 6th Int. Iron and Steel Cong., Vol. 1, ISIJ, Tokyo*, (1990), 618.
- 27) W.Yamada, T.Matsumiya and B.Sundman: *Proc. Int. Conf. on Computer-Assisted Materials Design and Process Simulation*, ISIJ, Tokyo, (1993), 123.
- 28) J.Lehmann, H.Gaye, W.Yamada and T.Matsumiya: *Proc. 6th Int. Iron and Steel Cong., Vol. 1, ISIJ, Tokyo*, (1990), 256.
- 29) S.Ohguchi, D.G.C.Robertson, B.Deo, P.Grieverson and J.H.E.Jeffes: *Ironmaking Steelmaking*, **11** (1984), 202.
- 30) A.Kiyose, K.Miyazawa, W.Yamada, K.Watanabe and H.Takahashi: *ISIJ Int.*, **36** (1996), S155.
- 31) J.A.V.Butler: *Proc. R. Soc. (London) A*, **135** (1932), 348.
- 32) L.A.Girifalco and R.J.Good: *J. Phys. Chem.*, **61** (1957), 904.
- 33) S.Seetharaman and D.Sichen: *Metall. Mater. Trans. B*, **B25** (1994), 589.
- 34) D.Sichen, J.Bygden and S.Seetharaman: *Metall. Mater. Trans. B*, **B25** (1994), 519.
- 35) T.Iida and R.I.L.Guthrie: *The Physical Properties of Liquid Metals*, Clarendon Press, Oxford, (1988), 129.