

熱力学データファイルを自作してみる

1. 下記のようなテキストファイルを作成します。(内容の説明は後で行います。) このファイルはTDB形式と呼ばれ、ファイル名を **BinBC.tdb** とします。

```

$ 先頭がドル印の行はコメント行です。                                2002-07-08
$ このファイルは自由エネルギー及び相互作用パラメータ値を定義します。
$ 行の最後には「！」印をつけます。
$
$ 2つの元素を定義します。 固相の状態を基準にします。
$ Tm(B)= 900K   ,   900*8.314= 7482
$ Tm(C)=1300K   , 1300*8.314=10808
$
$ 2つの相を定義します。
$ LIQUID 相と SOLID 相です。
$

① ELEMENT B SOLID 10 0 0!
② ELEMENT C SOLID 20 0 0!

③ PHASE LIQUID % 1 1.0 !
④ CONSTITUENT LIQUID :B, C :!

⑤ PARAMETER G(LIQUID,B;0) 298.15 7482-8.314*T; 6000 N!
⑥ PARAMETER G(LIQUID,C;0) 298.15 10808-8.314*T; 6000 N!
⑦ PARAMETER G(LIQUID,B,C;0) 298.15 +30000; 6000 N!

⑧ PHASE SOLID % 1 1.0 !
⑨ CONSTITUENT SOLID :B,C :!

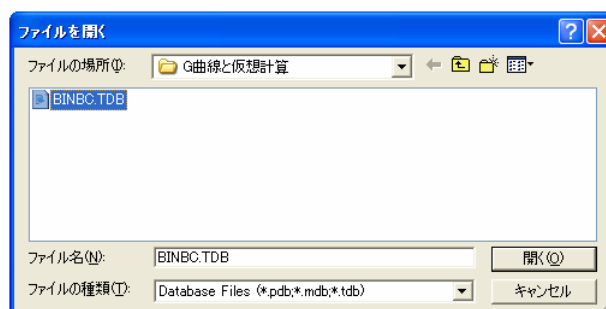
⑩ PARAMETER G(SOLID,B;0) 298.15 0; 6000 N!
⑪ PARAMETER G(SOLID,C;0) 298.15 0; 6000 N!
⑫ PARAMETER G(SOLID,B,C;0) 298.15 +30000; 6000 N!


```

2. パンダソフトウェアを起動し、DB ボタンをクリックします。

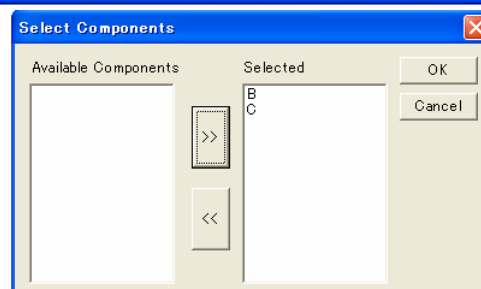
DB

準備した BinBC.tdb ファイルを開きます。



元素Bを選択し、 ボタンをクリックし右側 Selected に移します。同様に元素Cを右側に移します。

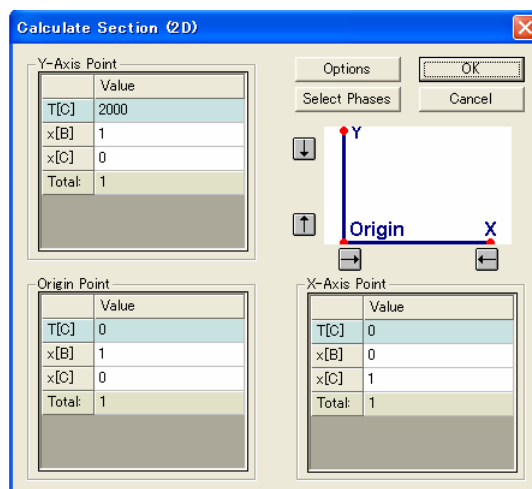
OK ボタンをクリックします。



3. 状態図計算のボタンをクリックします。

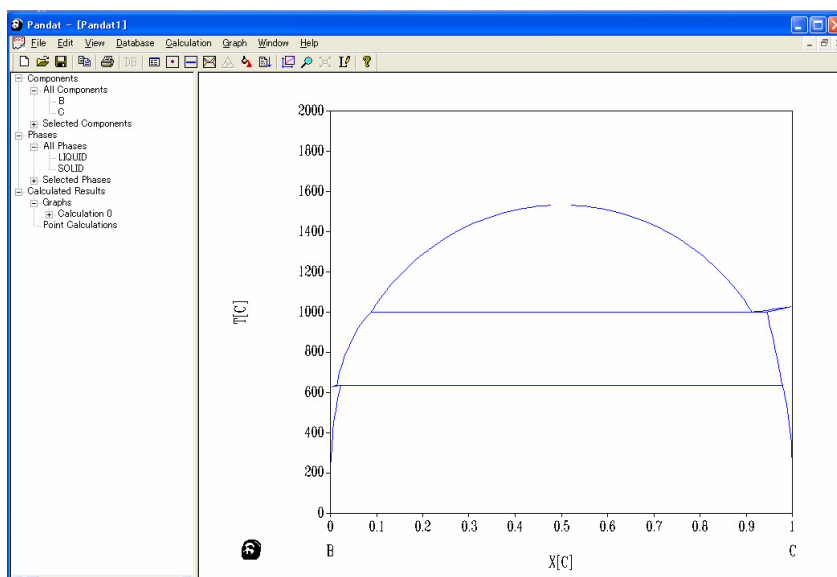


計算指示画面にて
 温度の単位 (°C) を確認し、
 組成単位 (x = モル分率) を確認し、
 計算組成幅 (0 ~ 1) を確認し、
 OK ボタンをクリックします。

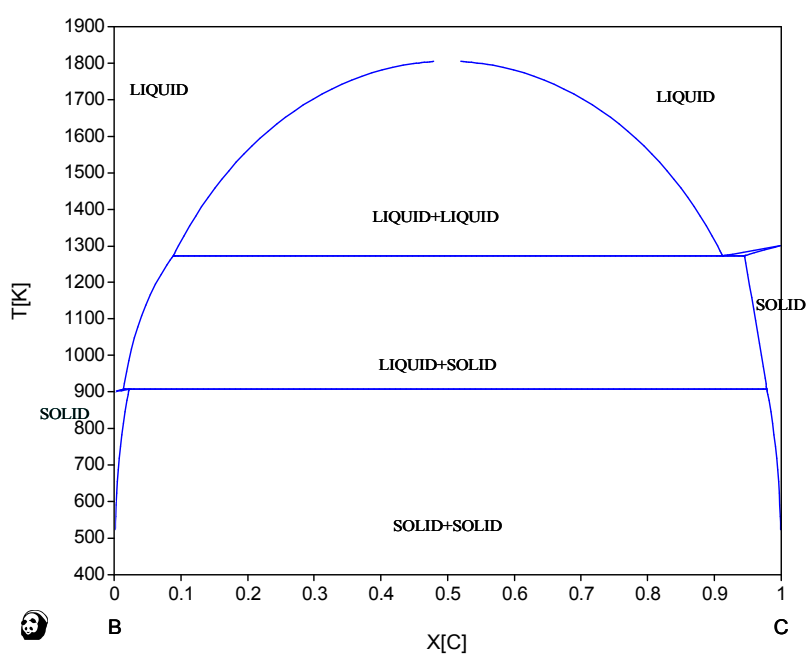


計算が開始されます。

4. 計算結果が表示されます。



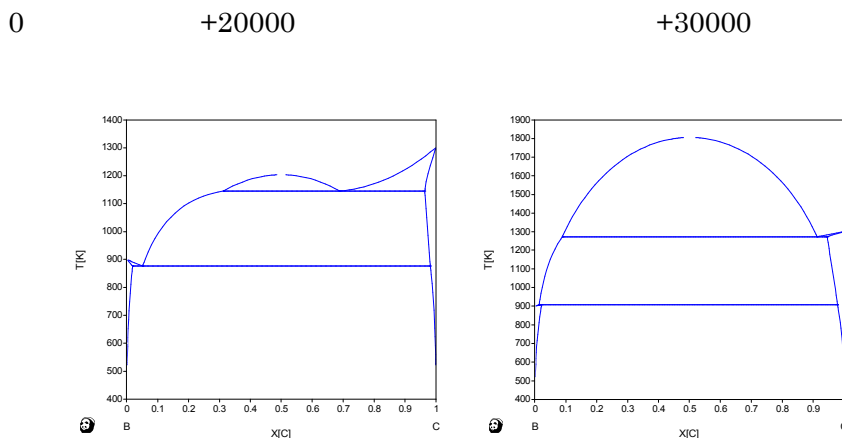
縦軸をケルビン単位に変え、
 表示範囲を調整し、
 ラベル機能を用いて
 平衡相名を記述すると、
 右の状態図が得られます。



5. このように2相分離が生じる系でも簡単に状態図を計算することができます。

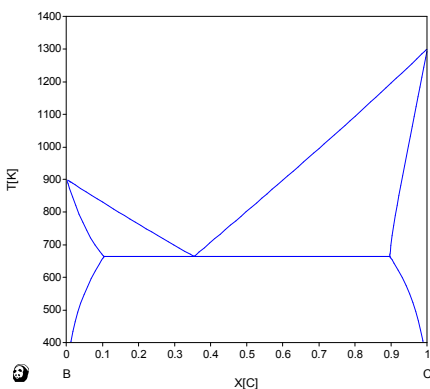
⑦行目と⑩行目の相互作用パラメータ値をそれぞれ変更し、状態図計算を実行すると、各種代表的な状態図を得ることができます。

$\Omega^{L_{BC}}$ J/mol



+30000

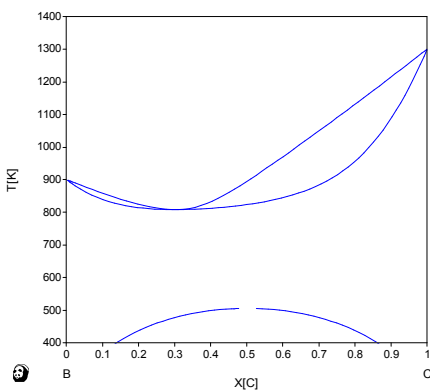
+15000



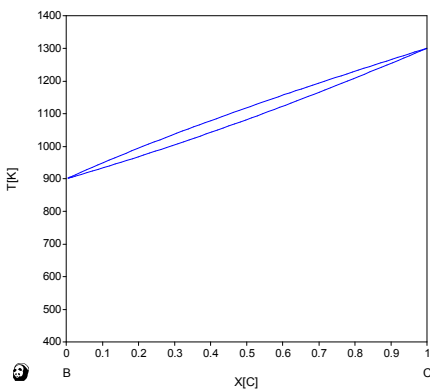
J/mol

$\Omega^{S_{BC}}$

+8400



0



6. それでは、熱力学データファイルの内容を確認しましょう。

仮想的な元素Bと元素Cの2元系状態図を計算します。まずモデル式を確認します。

正則溶体を用い、B-C 2元系において1モルの溶体の自由エネルギーは次式で表されます。

$$G = x_B G_B^0 + x_C G_C^0 + \Omega_{BC} x_B x_C + RT(x_B \ln x_B + x_C \ln x_C) \quad (1)$$

ここで相互作用パラメータ Ω_{BC} は、温度と組成依存性を持ち、温度の関数式をLとすると、

$$\Omega_{BC} = L0 + L1*(X_B - X_C) + L2*(X_B - X_C)**2 + L3*(X_B - X_C)**3 + \dots \quad (2)$$

と展開されます。

また、3元系以上では、 $\Omega_{ABC} X_A X_B X_C$ 項が生じ、

$$\Omega_{ABC} = L1*V1 + L2*V2 + L3*V3$$

$$V1 = X_A + (1 - X_A - X_B - X_C)/3$$

$$V2 = X_B + (1 - X_A - X_B - X_C)/3$$

$$V3 = X_C + (1 - X_A - X_B - X_C)/3$$

と展開されます。

ソフトウェアは(1)式を用いて状態図を計算しています。

したがって計算に必要な情報は、 G_B^0, G_C^0 と $L0, \dots$ の値です。

そこでこれらの情報を記述したファイルを熱力学データファイルとして用意します。その記述形式のひとつがTDBファイル形式です。

記述形式

$$G(\text{相名}, B; 0) \quad \text{は} \quad G_B^0 \quad (3)$$

$$G(\text{相名}, C; 0) \quad \text{は} \quad G_C^0 \quad (4)$$

$$G(\text{相名}, B, C; 0) \quad \text{は} \quad L0 \quad (5)$$

$$G(\text{相名}, B, C; 1) \quad \text{は} \quad L1 \quad (6)$$

$$G(\text{相名}, B, C; 2) \quad \text{は} \quad L2 \quad (7)$$

⋮

に対応します。ここでは **Stoichiometric compound** や **sublattice** の記述は省略します。

(3) ~ (7) のGパラメータの式は温度範囲により変えられます。

例えば、温度 273 ケルビンから 1000 ケルビンまでは、「100+10*T」 と温度の1次式で、
温度 1000 ケルビン以上は「10100」 と一定値にしたい場合

G () 開始温度 式; 終了温度 次の式の有無 (YorN) 式; 終了温度 (YorN) !
具体的には

$$G () \quad 273 \quad +100+10*T; \quad 1000 \quad Y \quad 10100; \quad 6000 \quad N!$$

と記述します。

温度の単位はケルビン (K)、式の後ろには「;」印を付け、最後の終了温度は 6000 にします。

以上により **BinBC.tdb** ファイルの ⑤、⑥、⑦、⑩、⑪、⑫ 行目の記述が理解できます。

さて ①と② 行目を見てみましょう。

ELEMENT キーワードの次に 元素名 を記述します。その次に自由エネルギーの基準相名 (SER相名 Selected Element Reference) を記述します。その後ろに 原子量 (g/mol)、SER相の 0K から 298.15Kまでのエンタルピー差、SER相の 298.15Kでの絶対エントロピー値を記述します。しかし **Pandant** ソフトウェアにはソフトウェア内部に周期律表テーブルが組み込まれており、この内部テーブルが優先されます。したがって、周期律表にない元素「A」や「X

」や「Z」を定義できますが、その原子量はゼロとして扱われます。この理由により今回仮想的に、A-B 2元系ではなく、B-C 2元系を例にしました。仮想的とは言いつつ内部的には Boron と Carbon の原子量が使われます。

③、④、⑧、⑨ 行目を見てみましょう。

PHASE キーワードの次に 相名 を記述します。相名はどのような名前でも可能です。その次に%印、副格子数、その構成比率値を記述します。

CONSTITUENT キーワードの次には 相名 を記述します。その次に相に含まれる元素名を列挙します。副格子は「:」記号で分けます。

たとえば化合物の場合の記述は **PHASE Nb3Si 2 0.75 0.25!**
CONSTITUENT Nb3Si :Nb:Si:!

となります。

最後に ⑤、⑥、⑦、⑩、⑪、⑫ 行目の中身を見てみましょう。

仮想的な元素Bの融点温度を 900K とし、仮想的な元素Cの融点温度を 1300K とします。融点を T_m 、融解の潜熱を ΔH 、融解のエントロピーを ΔS とすると、多くの物質で融解のエントロピーはある一定の値をとる。この関係をリチャードの法則 (Richard) と呼ぶ。便宜的にこの一定値をガス定数とする。 $J/(mol K)$ $\frac{\Delta H}{T_m} = \Delta S \approx 8.3 \approx R$

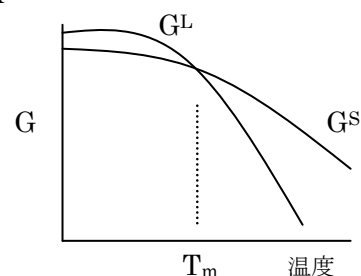
融点 T_m では固・液2相の自由エネルギーは等しくなる。

$$G^S(T_m) = G^L(T_m)$$

温度が $T < T_m$ では $G^S(T) < G^L(T)$ 、

温度が $T > T_m$ では $G^S(T) > G^L(T)$ となる。これより

$$H_0^L = H_0^S + R \cdot T_m, \quad \int_0^T \frac{C_p^L}{T} dT = \int_0^T \frac{C_p^S}{T} dT + R$$



$$G^S = G_B^S x_B + G_C^S x_C + \Omega_{BC}^S x_B x_C + RT(x_B \ln x_B + x_C \ln x_C) \quad (8)$$

⑫

$$G^L = (G_B^S + R(T_m^B - T))x_B + (G_C^S + R(T_m^C - T))x_C + \Omega_{BC}^L x_B x_C + RT(x_B \ln x_B + x_C \ln x_C) \quad (9)$$

⑤ ⑥ ⑦

固相の状態を基準にすると、 $G_B^S = 0, G_C^S = 0$ となる。

⑩ ⑪

⑦行目では Ω_{BC}^L を +30000 J/mol

⑫行目では Ω_{BC}^S を +30000 J/mol としています。

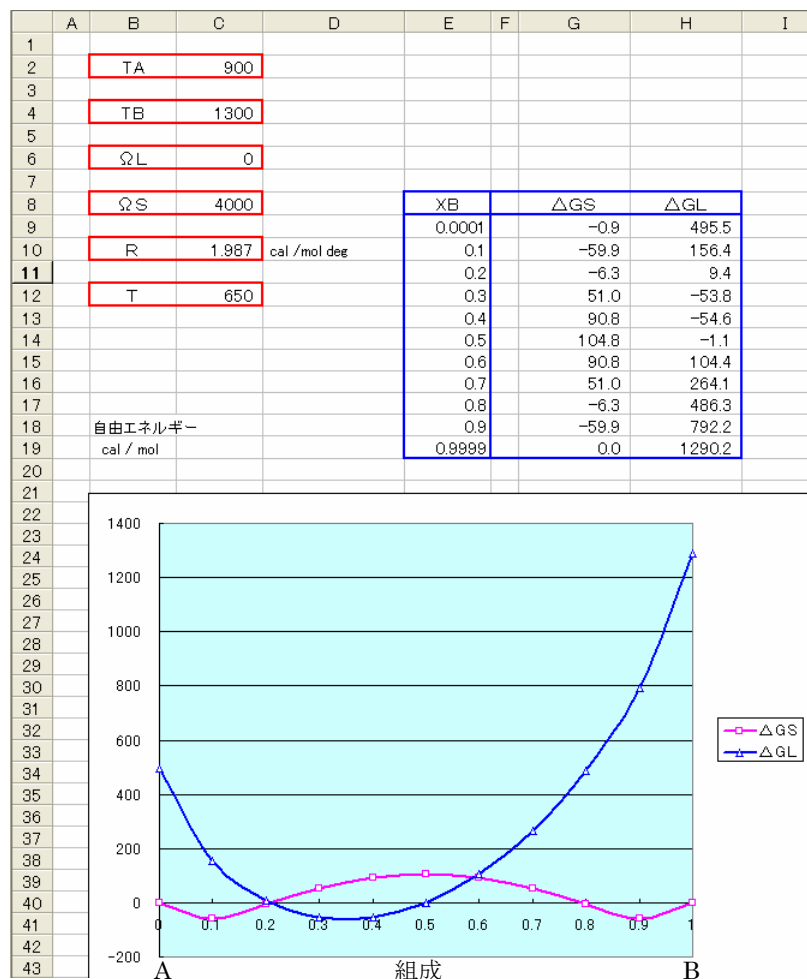
参考文献

須藤一、田村今男、西澤泰二；金属組織学（丸善）pp46

7. 自由エネルギー組成図

2元系の自由エネルギー組成図は、MS-EXCEL等の表計算ソフトを利用しても得られます。

表計算ソフトの利用例



参考文献通りに仮想A-B 2元系を考えます。液相と固溶体相を考え、単位は cal です。

- C列2行目に A金属の融点 T_{mA} の値
- C列4行目に B金属の融点 T_{mB} の値
- C列6行目に 液相の相互作用パラメータの値
- C列8行目に 固相の相互作用パラメータの値
- C列10行目にガス定数
- C列12行目に計算する温度 (K)
- E列にB成分の濃度値
- G列に (8) 式を用いた固相の ΔG 計算式
- H列に (9) 式を用いた液相の ΔG 計算式
- を入力します

温度 T や相互作用パラメータ ΩL や ΩS を変化させることにより、自由エネルギー組成図がどのように変わるか簡単に見ることができます。

$$\Delta G S = C_8 * (1 - E_9) * E_9 + C_{10} * C_{12} * ((1 - E_9) * \ln(1 - E_9) + E_9 * \ln(E_9))$$

$$\Delta G L = C_{10} * C_2 * (1 - E_9) + C_{10} * C_4 * E_9 - C_{10} * C_{12} + C_6 * (1 - E_9) * E_9 + C_{10} * C_{12} * ((1 - E_9) * \ln(1 - E_9) + E_9 * \ln(E_9))$$