

新規の熱力学解析システムについて

Development of New Thermodynamic Analysis System

菖蒲一久

Kazuhisa SHOBU

株式会社 計算熱力学研究所

Research Institute of Computational Thermodynamics, Inc.

1. 緒言

計算熱力学は信頼性が高く実用性の点で優れており、ThermoCalc や FactSage などソフトとデータベースを組み合わせた統合システムが既に広く利用されている。しかし、セラミックス系の計算や一般の化学反応計算では未だ基本的な問題が残されていると思われる。例えば適切な計算を行うためには、現状では最適な熱力学データベースを選択する必要があるが、その上、相の選択などをはじめとした特別な設定が必要なことも多い。これは専門でないものには理解するのも適切に行うのも困難であり、さらに結果の検証も困難である。材料開発が専門の一般ユーザの立場からは、熱力学データベースから必要なデータを読み込み、最小限の適切な条件を設定するのみで正しい計算結果が自動で得られることが必要である。本来の材料研究に集中するためにはそのようなツールでなければならないが、現状では正しく使うために必要な知識や経験の程度が高すぎ、専門的すぎるように思われる。そこで、著者も含めた一般の材料研究者にとっても十分に使いやすく、その上で高い信頼性を有し、検証は最低限で済むような計算ソフトの開発を目指して開発を進めてきた。ようやくデータベース最適化モジュールも含め統合システムとして十分使える程度に完成させることが出来たと思われるので、2017年に市販公開した。未だ改善すべき点もあるが、本稿では特にその基本的なアルゴリズムの特徴について紹介する。

2. 熱力学平衡計算について

計算熱力学では物質材料は様々な“相”で構成されると考えて、その相の物性を数値的にモデル化する。系全体の熱力学的平衡状態は、与えられた温度と圧力の元では全体の Gibbs Energy を最小化すれば定まるが、このとき、平衡状態を規定する基本的な独立変数は出現相のセットと各相の量、および、系の構成元素の化学ポテンシャルとなる。なお、各溶体相の組成はこの化学ポテンシャルで定まる。また、本来、熱力学では系の“基本構成成分”を考えるのであるが、熱力学データベースを利用する計算熱力学では、結局のところこれは元素となる。

2.1 平衡計算のアルゴリズムの概要

熱力学平衡計算のアルゴリズムは幾つも提唱されているが、その原理は Gibbs Energy 最小化によるものが多い。以下は本研究で用いたものであるが、詳細は文献(1),(2)などを参照されたい。

系全体の Gibbs Energy: G の最小化を行う。

$$G = \sum_n Y_n \mu^n \rightarrow \min \quad (1)$$

ここで、 Y_n 、 μ^n は、それぞれ相 n の mol 量と 1mol 当たりの Gibbs Energy を表す。以下の拘束条件がある。

$$\sum_{n,i} Y_n A_{i,l}^n x_i^n = B_l \quad (2)$$

$$\sum_i x_i^n = 1 \quad (3)$$

$$Y_n \geq 0 \quad (4)$$

(2)式は系全体の組成を表現する Mass-Balance 式であるが、 x_i^n は相 n の成分 i の mol 分率

(mole fraction)、 $A_{i,l}^n$ は成分 i の化学式で構成される化学量論マトリックスであり、 B は系全体の元素組成を表すベクトルである。通常、計算の初期条件として B を設定する。

各相の mol あたりの Gibbs Energy: μ^n は相ごとに個別にモデル化される。例えばガスは通常、理想気体とするが、液相は準正則モデル、会合体モデル、擬化学モデルなどが用いられる。さらに固相では副格子モデルが標準モデルとなっている。固相、液相は非理想溶液であるが、その非理想性を表す過剰 Gibbs Energy は Redlich-Kister 多項式を用いて表現されることが多い。また、多成分系への外挿は通常 Muggianu による外挿が用いられる。例えば準正則モデルでは次のようになる。

$$\mu = \sum_i x_i \mu_i^0 + RT \sum_i x_i \ln(x_i) + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_k L_{i,j}^{(k)} (x_i - x_j)^k + \dots \quad (5)$$

ここで、 $L_{i,j}^{(k)}$ は k 次の Binary 相互作用パラメータである。

(1)式の最小化は Lagrange の未定乗数法を用いると λ_l を未定乗数として次のようにまとめられる。つまり、

$$L = \sum_n Y_n \mu^n + \sum_l \lambda_l (B_l - \sum_{n,i} Y_n A_{i,l}^n x_i^n) - \sum_n \theta_n Y_n$$

としてその最小化条件により、

$$\theta_n = \mu^n - \sum_{i,l} A_{i,l}^n \lambda_l x_i^n \quad (6)$$

に対し、 $Y_n \theta_n = 0$ であり、

$$Y_n \geq 0 \text{ ならば } \theta_n = 0, Y_n = 0 \text{ ならば } \theta_n \geq 0 \quad (7)$$

であることが導かれる (Karush-Kuhn-Tucker condition)。 (6)式は組成 x_i^n に依存するので組成に関して(3)式の条件下で最小化すると、その最小値 θ^* に対して(7)式が成立することになる。組成 x_i^n はこの最小値を与える組成として再定義する。(6)式の右辺で μ^n は相 n の molar Gibbs energy であり第2項は平面を表しているので、この最小化は図1に示されるものとなる。つまり θ^* は Gibbs energy とその平面との最短距離であり TPDF (Tangent Plane Distance Function) または Driving force と呼ばれる。なお、出現する $Y_n > 0$ の相では $\theta^*=0$ であり、平面は接触面 (Tangent Plane)となることがわかる。また、 λ_l は元素の化学ポテンシャルと等しくなる。

通常は(6)式も Lagrange の未定乗数法で等式条件に変えて計算されるが、本開発では(6)式はそのままの最小化法による計算を採用した。この最小化法は特に相分離を起こす場合の信頼性に優れるので多成分系の計算の信頼性向上に効果的と考えられる。具体的には収束点の Hessian は Positive definite であることが保証されるので極小値収束が保証される。よって最小化の信頼性は高くなるし、初期値のメッシュサイズの点でも有利となる。なお、他の手法として x_i^n 自体も独立変数とする定式化などもある。その場合は(3)式に対応する未定乗数も必要になる。

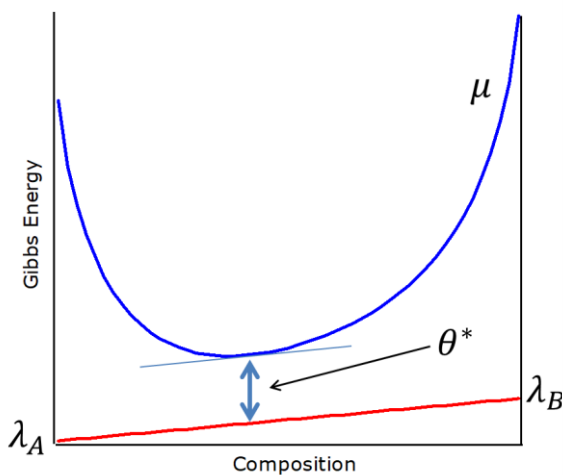


図1 Gibbs energy と TPDF

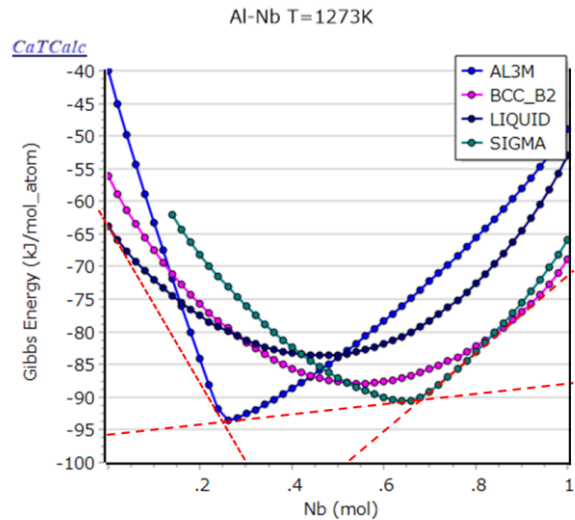


図2 多相系の Gibbs energy 最小化例

全体の平衡計算では、出現相のセット (Active set) とそれらの量 Y^n 、および λ_i を独立変数として、その λ_i のもとで各相について(6)式の最小化を組成 x_i^n に関して行い、得られた最適組成 x_i^n と Y^n を用いて全体の Mass-Balance 条件である(2)、(4)、(7)式を満たすように、Active set、 Y^n と λ_i を再調整する。ここで Active set の再設定では、 Y^n が負になった相は除外し、Active set に含まれていない相で $\theta_n < 0$ となった相は追加することを行う。以上の計算を条件が満たされるまで収束計算するわけであるが、それぞれの初期値は Linear Simplex 法を用いて定め、また、(6)式の最小化計算において、複数の初期値を試すことで相分離の自動検出も行うようにした。

2.2 平衡計算の基本的問題

データベースから読み込まれた相を全て考慮して計算すると、セラミックスや金属間化合物系などのようにいわゆる Line 化合物相のみが安定な場合に平衡計算が不安定になることが多い。このような場合、ユーザによる事前の相選択などの操作が必要とされるが、これは多元系では適切に行うことはほぼ不可能である。この問題は構成元素の化学ポテンシャルが定まらないという特殊な事情に由来するが、セラミックス系だけでなく一般の金属系でも縦断面図の状態図計算などで起こる場合がある。この場合、本当は計算結果が正しくないわけであるが、計算エラーとして明確に認識されない場合もありえるという点も問題である。

この不定性の問題は次のような理由による。例えば Mo-B 系の Gibbs energy を図示すると図3のようになる。この場合、出現相は組成幅を持たない金属間化合物単相であるため接平面が定まらない。よって元素の化学ポテンシャルも定まっていないため、各相の TPDF も正しく計算できず、前述の Active set の選択が不安定となる。従来のソフトではこの問題が解決されていないため、セラミックスの計算などで計算が不安定になる場合がある。本研究のそもそもの目的は、この不定性の問題の根本的解決にあった。

実はこの問題はガス相を考慮することで解決される。例え化学量論組成の化合物単相が安定であっても、その近傍に平衡蒸気圧のガス相が存在すると考えることは物理的に問題がない。とい

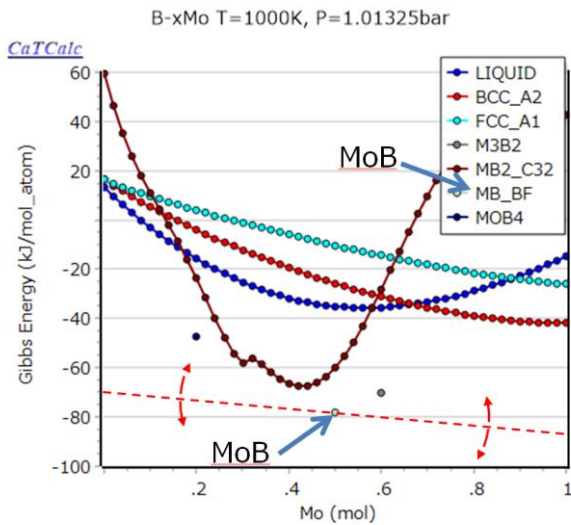


図3 1000KにおけるB-Mo系の各相のGibbs energy。組成がちょうどMoBのときはMoB相のみが安定なため接線が定まらない。

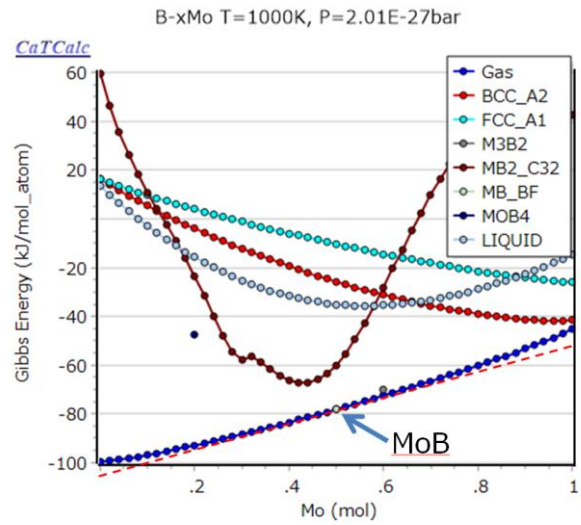


図4 MoBと共存する平衡ガス相のGibbs energy最小化によって接線と化学ポテンシャル（および平衡蒸気圧）が一意に定まる。

うより、物理の問題としては、本来、そのような平衡ガス相の存在を想定しなければならない。この場合、一般にガス相は複数のガス種からなる溶体であるため、そのGibbs Energyは組成に対して滑らかに変化する。よってその最小化で接平面は必ず決定され、化学ポテンシャルも決定される。ガス相は化合物相と平衡しているので、元の固相のみの系の構成元素の化学ポテンシャルも決定されていることになる。この事情は図4から明らかであろう。なお、化合物相と反応しない不活性ガスを系に導入することを想定しても良い。この場合も同様の議論が可能である。なお、複数のガス成分がデータベースに無い場合もあり得るが、その場合はガス成分を新たに導入すれば良い。

2.3 ガス相のGibbs energy 最小化法

さてその具体的な方法であるが、まず不定性の問題はMass-Balance式が一次独立では無くなることに依るので、ガス相のGibbsエネルギー最小化はその条件下で行うことを明確にする必要がある。つまり最小化は、Mass-Balance式が一次独立では無くなることによって生じた自由度について行う。これはMass-Balance式の最適化を行うこと、あるいは、基本Componentの最適化を行うことに相当する。この点はEriksson³⁾らもすでに指摘しているが、このような数値計算で十分な精度を確保するためには条件式の最適化変換は重要である。ここでは簡単のためMgOの例を用いて変換法を示す。

低温では固相のMgO相のみが安定であるのでMass-Balance式は次のようになる。なお、ガス相の最小化のためガス相も考慮するが、ガス種としてはMgO、Mg、O₂、Oを考える。

$$\begin{cases} Y_g(x_{MgO}^g + x_{Mg}^g) + Y_s = 1 & \rightarrow Mg \\ Y_g(x_{MgO}^g + 2x_{O_2}^g + x_O^g) + Y_s = 1 & \rightarrow O \end{cases} \quad \begin{cases} x_{MgO}^g + x_{Mg}^g + x_{O_2}^g + x_O^g = 1 \\ x_{MgO}^g = 1 \end{cases} \quad (8)$$

常圧下の低温では $Y_g=0$ でガス相は出現せず両式とも $Y_s=1$ で同一条件となり、そのため不定性が起きる。そこで第二式から第一式を引き次式とすると、この第二式の両辺が 0 となることが不定性の指標であり、これが上述の自由度に相当する。

$$\begin{cases} Y_g(x_{MgO}^g + x_{Mg}^g) + Y_s = 1 \\ Y_g(-x_{Mg}^g + 2x_{O_2}^g + x_O^g) = 0 \end{cases} \quad (9)$$

さてこの場合、元々 $Y_g=0$ であるので第二式は満たされているが、この式は平衡蒸気圧のガスが存在する条件下でも満たされなければならない。よって Y_g に関わらず(9)の第二式が満たされることを要請すると次式が得られる。

$$\begin{cases} Y_g(x_{MgO}^g + x_{Mg}^g) + Y_s = 1 \\ x_{Mg}^g - 2x_{O_2}^g - x_O^g = 0 \end{cases} \quad (10)$$

この(10)式はガスが共存するという物理的な条件の下でのみ成立する式で、(8)や(9)式とは数学的には等価では無い。この両式は互いに独立な関係式であるため、各元素の化学ポテンシャルはすべて一意に定まる。(10)の第二式が、ガス相の molar Gibbs Energy の最小化条件になることは(6)式から示される。

前述のように Eriksson ら³⁾も Mass-Balance 式の最適化について検討を行っているが、彼らはガスが生じない場合の不定性は当然のものとして捉えているようであり、ガス相の Gibbs エネルギーの最小化という概念はないため、(10)式の第二式は用いていないようである。彼らはガスが生じない場合は、ガス相のみならずすべての溶体相に対して、その組成が全体組成と同じと仮定して付加的な最小化計算を行い、相ごとに異なった化学ポテンシャルを計算しているようである³⁾。これは蒸気圧の概算と、各溶体相の安定性評価が目的と思われる。しかし、本来はガスが生じない場合であってもガス相について Gibbs エネルギーの最小化を行い、系全体で一様な化学ポテンシャルを定めるのが物理的に正しい方法である。なお、平衡ガス相の組成に関しては一般には全体組成とは異なって来る。二元素系の例えば H_2O や MgO の場合は Eriksson らの方法でも正しく計算できるが、 $CaAl_2O_4$ など 3 元素以上になると一般に正しく計算できないものと思われる。CaTCalc では 3 元素以上の多成分系でも(10)式のような Mass-balance 式の最適化変換を自動で行うことで不定性の問題を解決している。

この Mass-Balance 式の最適化変換はいわゆる微量成分の平衡計算問題に対しても最適なアルゴリズムになっている。例えば廃棄物による環境汚染問題などでは ppb 以下の微量成分が問題となる場合があるが、このような計算でも高精度の計算が可能となる。なお、この最適化変換は解析的には容易だが、情報落ちなどの問題から数値的には慎重な取り扱いが必要になる。

3. まとめ

計算熱力学に関連して、特にセラミックス系など、熱力学平衡計算において化学ポテンシャルに不定性が残る場合の問題を詳細に検討し、新しい計算ソフトを開発した。これは常に化学ポテンシャルを決定するので平衡計算の安定性が高く、さらに微量成分の計算にも強いので、基本的な平衡計算アルゴリズムとしては最も完成されたものになったと思われる。また、各種相モデルの装備、データベース開発モジュールを開発するとともに、それを用いて各種の熱力学データベ

ースを開発してきた。これらの開発で新しい計算熱力学解析システムとして一通りの完成を見たので、今後、非平衡問題や応用技術の開発などに展開する予定である。

参考文献

1. J. V. Smith, R. W. Missen and W. R. Smith: *AIChE J.*, 39(1993) 707-710.
2. W. R. Smith and R. W. Missen: *Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms*, (Wiley-Interscience, New York, 1982).
3. G. Eriksson and W.T. Thompson, *CALPHAD*, 13(4) (1989) 389-400.