

化学平衡計算用ソフト・ウェア：CHEMSAGE

田中敏宏, 飯田孝道

(平成3年6月10日受理)

Software for Chemical Equilibrium
Calculation : CHEMSAGE

Toshihiro Tanaka and Takamichi Iida

(Received June 10, 1991)

CHEMSAGE, which was recently developed at Technische Hochschule Aachen in Germany, is a calculation software with a users-friendly interface for chemical equilibria. This software, based on the SOLGASMIX Gibbs energy minimizer, was designed to perform the calculation of thermodynamic functions, heterogeneous phase equilibria, and steady-state conditions for the simulation of simple multistage reactors. In this paper, the structure and characteristics of CHEMSAGE are introduced with some examples on the application of it for some metallurgical problems.

1. はじめに

近年、無機物質に対する熱力学データベースおよびそのデータを用いて各種化学平衡計算を行なうためのコンピュータ・ソフトウェアの開発が盛んに行なわれている。我国においても日本熱測定学会を中心に国産のMALTの開発がすでに行なわれている¹⁻³⁾。また、個々の研究者の間で様々なソフトウェアの開発がなされており、これらは最近発行された「新・熱測定の進歩」⁴⁾に詳しく紹介されている。一方、世界的な規模でネットワークを構築し、商用活動もなされているデータベースと計算ソフトウェアについても種々の文献において紹介がなされている⁵⁾。これらの中で、Erikssonの開発したSOLGASMIX^{6,7)}は各種化学平衡計算において系全体の自由エネルギーの最小値を与える温度、組

成ならびに各種熱力学量を計算する優れたソフトウェアであり、北米のF. A. C. T⁸⁾やドイツ、アーヘン工科大学のTherdas^{5,9)}という名のデータベースシステムの中に組み込まれている。また、小規模のソフトウェアの中にもSOLGASMIXの原理・取り扱いを基本にしたものが多い。ここで、特に最近ドイツ、アーヘン工科大学において開発されたCHEMSAGEという化学平衡計算のための汎用プログラムはSOLGASMIXを母体とし、さらに、反応器内の定常状態の計算システムを加え、利用者との対話型の入力操作を可能にしたソフトウェアである。このCHEMSAGEは主としてメインフレーム用に開発されたものであるが、IBM互換パーソナルコンピュータ用のソフトウェアも準備されている。著者はCHEMSAGEの開発者の一人であるHack博士とともにCHEMSAGEを用いた熱力学データベースならびに化学平衡計算のシステム的应用に関する検討を進めている。CHEMSAGEについては、そのシステムの概要や2, 3の応用結果がすでに紹介されているので⁹⁾、本稿では比較的簡単な熱力学計算問題の具体例を用いてCHEMSAGEの利用の仕方を示しながら、本ソフトウェアの特徴、熱力

大阪大学工学部材料開発工学科：大阪府吹田市山田丘
2-1 〒565

Department of Materials Science and Processing,
Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1
Yamadaoka, Suita, Osaka 565, Japan

学データベースとの関係、この種の熱力学計算ソフトウェア利用上の問題点などについて述べる。

2. CHEMSAGE の構成

CHEMSAGE の基本的構成を Fig. 1 に示す。メインモジュールでは、計算に必要なデータファイルの出入力を行ない、実際の計算は3つのモジュールで行なう。CHEMSAGE には(1)熱力学関数モジュール、(2)相平衡計算モジュール、(3)反応器モジュールが含まれている。また、これら3つのモジュールは後で述べる熱力学溶体モデルに関するモジュールと結び付けられている。(1)の熱力学関数モジュールでは、純物質および溶体の種々の条件下における熱力学関数(熱容量、エントロピ、自由エネルギー、活量など)を計算できる。(2)の相平衡計算モジュールでは、混合物(例えば、多成分系の気体など)中の各物質の組成、圧力、活量や、各種溶体・化合物間の相平衡計算ができる。(3)の反応器モジュールでは、反応器をいくつかのステージに分け、個々のステージにおける条件(例えば、温度、圧力、

エネルギーの出入りなど)を与えた後に、反応器全体が定常状態になった際の個々のステージにおける熱力学量を計算できる。各モジュールにおけるコマンド・メニューを Table 1 (a) ~ (d) に示す。

次節で具体的な例題を用いて、CHEMSAGE の種々の特徴を紹介しながら、上記3つのモジュールについて説明する。

3. CHEMSAGE の実際の使用例

3.1 熱力学関数計算

ここでは、下記の2つの例題を用いて、熱力学関数モジュールを用いた計算プロセスについて述べる。

例題 1

SiO₂ (quartz) の973Kにおけるエンタルピ、エントロピ、自由エネルギーを求めよ。

CHEMSAGE は計算ソフトウェアなので、データベースは含まれていない。そのため、あらかじめ必要とするデータファイルを作成するか、あるいは、SGTE のデータベースなどと結び付けてデータを入力する必要がある。ここで、SGTE のデータベースとは、ヨーロッパの研究所、大学を中心とする Scientific Group Thermodata of Europe というグループが共同で開発した各種無機物質の熱力学的性質に関するデータベースで、現状では、純物質に対して約3500個(凝縮物質2000、気体成分1000、水溶液成分500)、2元系・3元系合金に対して約100個、その他、溶融鉄希薄合金、溶融スラグ相に関するデータが収められている。SGTE のデータベースとその応用例については文献(8)に詳しく紹介されている。CHEMSAGE はこのSGTE のデータベースと直結させることが可能である。さらに、SGTE のデータベースに収められている数多くのデータの中から、計算に関与すると思われる成分のデータを自動的に抽出するインターフェイスをCHEMSAGE とSGTE のデータベースの連結に利用することもできる。本例題に対しては、このSGTE のデータベースから作成した Si, C, O を含む各種化合物の熱力学量に関するデータファイル(ファイル名: COSI)を用いる。

メインメニューから計算を行なう前にコマンド I を用いてデータファイルを読み込む。次に具体的な計算を行なうモジュールへ移行する。本例題では、メインメニューの中から熱力学関数モジュール [コマンド F]

Fig. 1 Structure of CHEMSAGE.

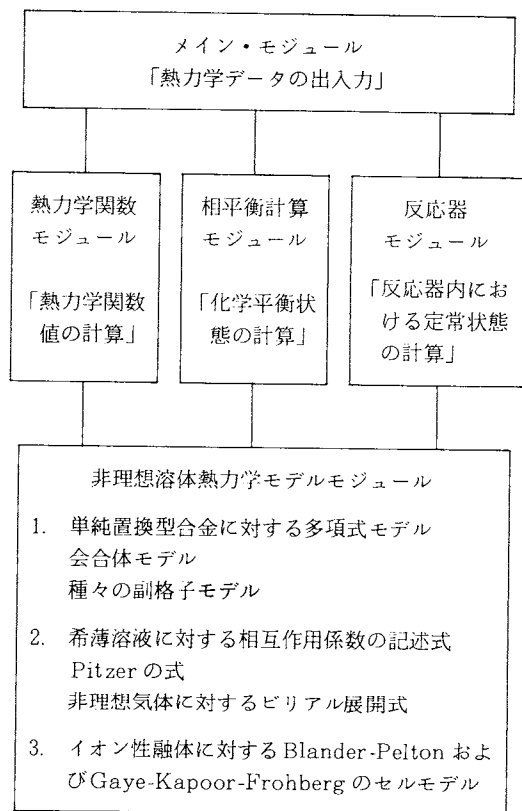


Table 1 Command Menu of Each Module in CHEMSAGE.

(a) メインモジュール		(b) 熱力学関数モジュール	
ENTER SYSTEM DATA FROM KEYBOARD	: K	PRESSURE	: P
READ SYSTEM DATA FROM FILE	: I	TEMPERATURE	: T
AMEND SYSTEM DATA	: A	FUNCTION CODE	: F
PRINT SYSTEM DATA	: L	PHASE COMPOSITION	: C
WRITE SYSTEM DATA TO 'NEWDAT'	: W	REFERENCE STATE	: S
THERMODYNAMIC FUNCTIONS	: F	RESET REFERENCE STATE	: B
PHASE EQUILIBRIUM	: P	RUN	: R
REACTOR MODEL	: B	RUN WITH RESULT ON 'RESULT'	: Q
DIMENSIONS	: D	AMENITY OPTIONS	: A
END	: E	RETURN TO THE MAIN MENU	: E

(c) 相平衡計算モジュール		(d) 反応器モジュール	
PRESSURE	: P	ENTER REACTOR DATA FROM KEYBOARD	: K
VOLUME	: V	READ REACTOR DATA FROM FILE	: I
TEMPERATURE	: T	RUN	: R
AMOUNTS AND/OR ACTIVITIES	: C	RUN WITH RESULTS ON 'RESULT'	: Q
ADDED AMOUNTS AND/OR ACTIVITIES	: N	REACTOR PICTURE	: P
INCOMING TEMPERATURES/PRESSURES	: I	REACTOR PICTURE ON RESULT	: S
EXTENSIVE PROPERTY TARGET	: X	AMENITY OPTIONS	: A
PHASE TARGET	: G	RETURN TO THE MAIN MENU	: E
RESET TARGET	: H		
RUN	: R		
RUN WITH RESULTS ON 'RESULT'	: Q		
SUPPRESS/ACTIVATE SPECIES	: S		
AMENITY OPTIONS	: A		
RETURN TO THE MAIN MENU	: E		

を選択する。熱力学関数モジュールに移行した後、次の手順で入力操作を行なう。(以下のコマンドは Table 1 (b) の熱力学関数モジュールのメニューの中から選択する。)

- (1) 物質名の入力 [コマンド C]
- (2) 圧力、温度の単位の選択 [コマンド A]

CHEMSAGE では次の 4 種類の圧力、温度の単位の選択ができる。

	[1]	[2]	[3]	[4]
温度:	K	K	°C	°C
圧力:	Bar	atm	Bar	atm

- (3) 温度の入力 [コマンド T]
- (4) 圧力の入力 [コマンド P]

以上の入力操作の後、計算を行なう [コマンド R または Q]。得られた結果を Table 2 に示す。これより次の結果が得られる。

Table 2 Output in Thermodynamic Function Module for Example 1.

THERMODYNAMIC FUNCTION VALUES FOR 1 MOL OF THE SiO₂(quartz) PHASE

T = 973.00 K

P = 1.0000E+00 BAR

SP. HEAT/J.K-1	ENTHALPY/J	ENTROPY/J.K-1	GIBBS ENERGY/J
6.86811768E+01	-8.67357552E+05	1.14144419E+02	-9.78420072E+05

Table 3 Output in Thermodynamic Function Module for Example 2.

THERMODYNAMIC FUNCTION VALUES FOR 1 MOL OF THE FCC PHASE

T = 750.00 C

P = 1.0000E+00 BAR

CHOSEN REFERENCE STATE:

Co/FCC/

Cr/FCC/

Fe/FCC/

COMPONENT	MOLE FRACTION	SP. HEAT/J.K-1	ENTHALPY/J	ENTROPY/J.K-1
Co	2.50000000E-01	-3.52933156E-01	-4.17735258E+03	1.14364767E+01
Cr	4.00000000E-01	-5.39371979E-01	8.09390502E+03	1.95871084E+01
Fe	3.50000000E-01	-1.30416381E+00	8.28213257E+01	6.45193895E+00
TOTAL:		-7.60439413E-01	2.22221133E+03	1.29521412E+01

COMPONENT	MOLE FRACTION	GIBBS ENERGY/J	ACTIVITY	LOG ACTIVITY
Co	2.50000000E-01	-1.58785837E+04	1.54658855E-01	-1.86653353E+00
Cr	4.00000000E-01	-1.19466450E+04	2.45530860E-01	-1.40433264E+00
Fe	3.50000000E-01	-6.51848001E+03	4.64752724E-01	-7.66249792E-01
TOTAL:		-1.10297719E+04		

例題1の答え

SiO₂(quartz)の973Kにおけるエンタルヒ、エントロピ、自由エネルギーはそれぞれ -8.67×10^2 kJ, 1.14×10^2 J·K⁻¹, -9.78×10^2 kJである。

例題2

Co-Cr-Feの3元系合金において、FCC相中の下記の組成に対する750℃における各成分の活量を求めよ。ただし、各成分の活量の標準状態は下記のようにとる。

成分	組成 (モル分率)	標準状態
Co	0.25	純 FCC 相
Cr	0.40	純 FCC 相
Fe	0.35	純 FCC 相

本例題の場合にも、あらかじめSGTEのデータベースから作成された"COCRFE"という名前のCo, Cr, Feを含む各種熱力学量のデータファイルをメインメ

ニューから呼び出す。その後、熱力学関数モジュールへ移行する。操作手順は次の通りである。(以下のコマンドはTable 1(b)の熱力学関数モジュールのメニューの中から選択する。)

(1) 物質名および組成の入力 [コマンドC]

(2)~(4)は前例題と同じ

(5) 標準状態の入力 [コマンドS]

以上の入力操作の後、計算を行なう [コマンドRまたはQ]。結果はTable 3のようになる。以上より、次の結果が得られた。

例題2の答え

成分	組成 (モル分率)	活量	標準状態
Co	0.25	0.15	純 FCC 相
Cr	0.40	0.25	純 FCC 相
Fe	0.35	0.46	純 FCC 相

なおCHEMSAGEでは、計算を行なう前に熱力学関数モジュールのコマンドFを用いて過剰自由エネルギー、活量係数を表示させるように指示することもできる。

3.2 相平衡計算

下記の例題3、4、5を用いて、相平衡計算モジュールについて説明する。

例題3

25°C, 1 atmのもとで、C 2 mol と SiO₂(quartz) 1 mol を混合し、2000°Cまで昇温すると系(容器)内にどのような物質が生成するか？

本例題では、先の“COSI”という名のデータファイルをメインメニューから呼び込む。その後、相平衡計算モジュールに移行する[コマンドP]。操作手順は次の通りである。(以下のコマンドはTable 1(c)の相平衡計算モジュールのメニューから選択する。)

- (1) 反応物質名および組成の入力 [コマンドC]
- (2) 圧力および温度の単位の選択 [コマンドA]
- (3) 反応温度の入力 [コマンドT]
- (4) 反応圧力の入力 [コマンドP]
- (5) 反応系への反応物質の投入時の温度および圧力の入力 [コマンドI] (これにより、反応熱などが計算される。)

以上の入力操作の後、計算を行なう [コマンドR またはQ]。結果をTable 4に示す。同表において、英数字で書かれた部分が、画面上に表示される。Table 4は

CHEMSAGEで相平衡計算を行なった際の結果の標準的な表示であり、結果の読み取り方を表中につけ加えてある。特に、同表に示すように、与えられた条件のもとで存在しない成分の活量の値は、1に近い値の成分ほど温度、圧力などの条件が変化した場合、生成する可能性の高いことを意味している。同表より次の結果が得られる。

例題3の答え

ガス相中 (10⁻³モル以上存在するもの)

CO 1.50mol

SiO 0.50mol

凝縮相中

SiC 0.50mol

例題4

298.15K, 全圧1 BarでCOガス1 mol と O₂ ガス1 mol を混合し、全圧を1 Barに保ったまま昇温する。その際、断熱反応を生じさせると何度で平衡状態に達し、また、その際のガスの組成はどのようになるか？

Table 4 Output in Phase Equilibrium Module for Example 3.

T = 2000.00 C ← 反応温度
 P = 1.0000E+00 ATM ← 反応圧力
 V = 3.7322E+02 DM3

REACTANTS:	AMOUNT/MOL	TEMPERATURE/C	PRESSURE/ATM
C	2.0000E+00	25.00	1.0000E+00
SiO2(quartz)	1.0000E+00	25.00	1.0000E+00

反応初期条件

PHASE: GAS	EQUIL AMOUNT MOL	PRESSURE ATM	FUGACITY ATM
CO	1.5004E+00	7.4988E-01	7.4988E-01
SiO	4.9953E-01	2.4966E-01	2.4966E-01
S1	8.1048E-04	4.0507E-04	4.0507E-04
Si2C	5.8837E-05	2.9406E-05	2.9406E-05
CO2	4.2084E-05	2.1033E-05	2.1033E-05
Si2	9.5134E-06	4.7547E-06	4.7547E-06
Si3	9.8821E-07	4.9390E-07	4.9390E-07
SiO2	4.1999E-07	2.0991E-07	2.0991E-07
SiC	3.5700E-08	1.7843E-08	1.7843E-08
O	2.3790E-09	1.1890E-09	1.1890E-09
C	2.2898E-09	1.1444E-09	1.1444E-09
C3	1.6154E-10	8.0734E-11	8.0734E-11
C2	7.6287E-11	3.8128E-11	3.8128E-11
O2	1.5650E-13	7.8219E-14	7.8219E-14
O3	6.8037E-27	3.4004E-27	3.4004E-27
TOTAL:	2.0008E+00	1.0000E+00	

気相中の生成物質

各生成物質の fugacity (理想気体の場合、分圧と同じ)

SiC が純物質で存在することが示されている

ACTIVITY
SiC 1.0000E+00
S1 5.7698E-01
C 2.3591E-01
SiO2(crist) 1.3265E-02
SiO2(liquid) 1.3210E-02
SiO2(quartz) 1.1321E-02

これらの実際には存在しない成分 (EQUIL AMOUNTが0である成分)の活量値には物理的意味はないが、1に近い値の成分ほど、温度・圧力などの条件が変化した場合生成する可能性の高いことを示している

例題の反応に対する各種熱力学量

DELTA H/J	DELTA S/J.K-1	DELTA G/J	DELTA U/J	DELTA A/J	DELTA V/DM3
8.4115E+05	5.4557E+02	-5.0357E+05	8.0334E+05	-5.4138E+05	3.7322E+02

反応熱が約8.4x10⁵Jであることが示されている

本例題も前例題と同様に "COSI" という名のデータファイルを利用する。本例題では、温度も未知数であるため、操作が前例と少し異なる。操作手順はつぎの通りである。(以下のコマンドは Table 1 (c) の相平衡計算モジュールのメニューから選択する。)

- (1) 反応物質名および量の入力 [コマンド C]
- (2) 圧力および温度の単位の選択 [コマンド A]
- (3) 反応温度の入力 [コマンド T] ただし、ここでは温度が未知数であるため、*を入力する。
- (4) 反応圧力の入力 [コマンド P]
- (5) 反応系への反応物質の投入時の温度および圧力の入力 [コマンド I] (これにより、反応熱などが計算される。)
- (6) 反応熱が 0 である条件の入力。[コマンド X]
(このコマンドから、反応のエントロピー変化、自由エネルギー変化などにも一定値を与える条件を入力できる。)

以上の入力操作の後、計算を行なう [コマンド R または Q]。結果を Table 5 に示す。先の Table 4 の注釈を参考にして、結果を読み取ることができる。同表に示すように、反応熱は 0 になっており、また、反応温度が 2872K であることがわかる。結果をまとめると次のようになる。

例題 4 の答え	
反応温度	2872K
ガス組成 (10 ⁻³ モル以上存在するもの)	
CO ₂	0.74mol
O ₂	0.59mol
CO	0.26mol
O	0.07mol
凝縮相	なし

例題 5

Fig. 2 に示す Cr-Ni 2 元系合金において、Mole % of Ni=0.2の組成の BCC 相は何度で液相と平衡するか？ また、その時の液相の組成は？

前例題では、熱力学量を条件に設定して、化学平衡を決定する例を述べた。本例題は、ある相が出現するという条件を設定する際の応用例である。本例題では、著者がメインモジュール中のコマンド K を用いて Kaufman のデータ¹⁰⁾より作成した Cr, Ni に関するデータファイル(ファイル名: CRNI)を用いる。デー

Table 5 Output in Phase Equilibrium Module for Example 4.

```

T = 2871.81 K
P = 1.0000E+00 BAR
V = 3.9743E+02 DM3

REACTANTS:          AMOUNT/MOL      TEMPERATURE/K      PRESSURE/BAR
CO/GAS/             1.0000E+00          298.15              1.0000E+00
O2/GAS/             1.0000E+00          298.15              1.0000E+00

PHASE: GAS          EQUIL AMOUNT      PRESSURE           FUGACITY
                    MOL              BAR                BAR
CO2                 7.4277E-01        4.4625E-01        4.4625E-01
O2                 5.9278E-01        3.5614E-01        3.5614E-01
CO                 2.5724E-01        1.5455E-01        1.5455E-01
O                 7.1668E-02        4.3058E-02        4.3058E-02
O3                 2.7112E-07        1.6289E-07        1.6289E-07
C                 1.9014E-12        1.1424E-12        1.1424E-12
C2                 7.4851E-20        4.4970E-20        4.4970E-20
C3                 3.4990E-26        2.1022E-26        2.1022E-26
TOTAL:             1.6645E+00        1.0000E+00
                    MOL
C                   0.0000E+00        ACTIVITY
                    8.0155E-08
*****
DELTA H/J DELTA S/J.K-1 DELTA G/J  DELTA U/J  DELTA A/J  DELTA V/DM3
*****
0.0000E+00  1.0107E+02 -1.3566E+06 -3.4785E+04 -1.3914E+06  3.4785E+02
    
```

タファイルの作成方法についてはここでは述べないが、コンピュータとの対話方式で簡単に作成することができる。また、その際成分間の相互作用を表わすための熱力学溶体モデル^{11, 28)}を Table 6の中から選択できるようになっている。(本例題では、Table 6中のKKOPという名のKaufmanのモデルを用いている)

本例題に対する操作手順は次の通りである。(以下のコマンドは Table 1 (c)の相平衡計算モジュールのメニューから選択する。)

- (1)~(4)の操作は例題4の場合と同じ
- (5) 液相が出現する際の相平衡関係を計算するという条件を入力。[コマンド G]

以上の入力操作の後、計算を行なう [コマンド R または Q]。結果を Table 7に示す。同表で注意すべきことは、液相において成分量がすべて0になっているにもかかわらず、活量の総量が1になっていることである。これは、液相がいままさに出現しようとしていることを示している。状態図の上では、液相線上に相当すると考えればよい。その際の液相中の各成分の組成は表中の第3列の数値から読み取れる。結果は次のようになる。

例題5の答え

Mole % of Ni=0.2の組成のBCC相は1754Kで Mole % of Ni=0.302の組成の液相と平衡する

3.3 反応器内定常状態計算

本節では反応器モジュールを用いた計算例を述べる。ただし、本反応器モジュールについては下記の例題に対してErikssonとHackが詳しく説明しているので⁹⁾、ここでは重複しない程度の補足だけ述べるこ

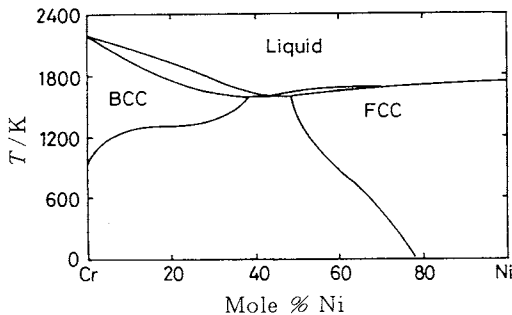


Fig. 2 Phase Diagram of Cr-Ni binary alloy.

とにする。

例題6

Fig. 3に示す縦型反応容器の上部より、SiO₂とCをそれぞれ1 molずつ投入し、反応容器下部に875kJのエネルギーを加えた場合、反応容器下部からSiが生成・析出するかどうか検討せよ。

ただし、反応中に生成したガスは反応容器の下から上方向に移動し、また凝縮物質は上から下方向に移動する。また、反応容器を通してのエネルギーの出入りは上記のエネルギー以外はないものとする。

他のモジュールによる計算と同様、まずメインモジュールにおいてデータ・ファイルを呼び込む。ここでは、先の"COSI"というファイルがそのまま使える。その後コマンドBを選択して、反応器モジュールに移行する。計算手順は次の通りである。(Table 1 (d)の反応器モジュールのメニューからコマンドKを選択

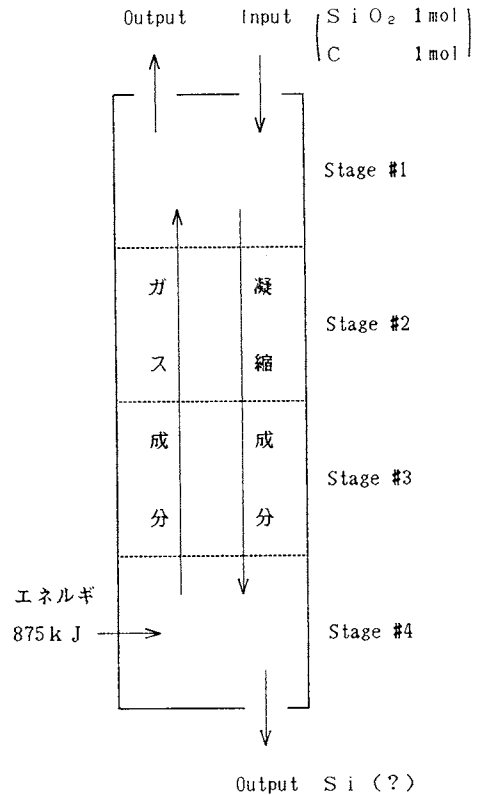


Fig. 3 Illustration of the Reactor for Example 6.

Table 6 Models available in CHEMSAGE and their Abbreviation.

- I D M X : 理想混合溶体
 R K M P : Redlich-Kister-Muggianu の式を用いた単純置換型溶体および会合体溶液に対する多項式モデル^{11,12)}
 R K X P : Redlich-Kister-Muggianu の式を用いた擬 2 元系溶体を含む単純置換型溶体および会合体溶液に対する多項式モデル^{11,12)}
 K K O P : 単純置換型溶体および会合体溶液に対する Kaufman-Kohler の式を用いたモデル^{13,14)}
 K K X P : 擬 2 元系溶体を含む単純置換型溶体および会合体溶液に対する Kaufman-Kohler の式を用いたモデル^{13,14)}
 M A R P : 単純置換型溶体および会合体溶液に対する 4 係数の Margules 式¹⁵⁾
 S U B L : 多重副格子モデル。(侵入型原子を含む溶体などに応用できる) 2 つ以上の副格子を含む混合相に対しては理想状態を仮定している¹⁶⁾
 S U B I : 可変化学量論性を有するイオン性融体に対する 2 重副格子モデル¹⁷⁾
 S U B M : 溶融塩に対する 2 重副格子等価モデル¹⁸⁾
 G A Y E : イオン性酸化物融体に対する Gaye-Kapoor-Frohberg のセルモデル^{19,20)}
 Q U A S : イオン性融体に対する Blander-Pelton の擬化学モデル²¹⁾
 Q K T O : Kohler / Toop の方法による多元系への拡張式^{14,22)}
 W A G N : 改良型 Wagner の式を用いた 希薄金属溶体 のモデル²³⁾
 P I T Z : Pitzer の式を用いた 水溶液 モデル^{24,25)}
 V I R N : 非理想気体 に対する ビリアル展開式²⁶⁾

磁気効果は、上記各モデル名の後に“M”を付けることによって考慮される。磁気効果についてのモデルは Inden⁽²⁷⁾ によって提案された方法に基づき、Hillert と Jarl⁽²⁸⁾ が改良した式によって表わされている。

Table 7 Output in Phase Equilibrium Module for Example 5.

```

T = 1753.95 K
P = 1.0000E+00 BAR
V = 0.0000E+00 DM3

REACTANTS:          AMOUNT/MOL
Ni/FCC/             2.0000E-01
Cr/FCC/             8.0000E-01

PHASE: Liq
                    EQUIL AMOUNT   MOLE FRACTION   ACTIVITY
                    MOL
Cr                   0.0000E+00       6.9850E-01      6.6300E-01
Ni                   0.0000E+00       3.0150E-01      2.2788E-01
TOTAL:              0.0000E+00       1.0000E+00      1.0000E+00
PHASE: BCC
                    EQUIL AMOUNT   MOLE FRACTION   ACTIVITY
                    MOL
Cr                   8.0000E-01       8.0000E-01      8.4419E-01
Ni                   2.0000E-01       2.0000E-01      1.7296E-01
TOTAL:              1.0000E+00       1.0000E+00      1.0000E+00
PHASE: FCC
                    EQUIL AMOUNT   MOLE FRACTION   ACTIVITY
                    MOL
Cr                   0.0000E+00       6.2429E-01      3.8208E-01
Ni                   0.0000E+00       3.7571E-01      2.2337E-01
TOTAL:              0.0000E+00       1.0000E+00      9.2369E-01
    
```


すると以下の操作に対する質問が順になされる。)

- (1) 反応器内をいくつかの部分に分割する数を入力。本例題に対しては Fig. 3 に示すように、反応器を 4 分割する。
- (2) 投入物質名、その温度などの条件を入力。
- (3) 各反応ステージに対してエネルギー値を設定する。(本例題の場合には、第 4 ステージに 875kJ, 他のステージにはすべて 0J を設定する。) この場合、計算結果として、各ステージの定常状態の温度が得られる。(各ステージの温度を設定し、結果として各ステージにおける反応熱を計算することもできる。)
- (4) 各成分に対して、隣のステージで反応が生じる比率を入力する。これは、例えばガス成分の場合、移動速度が反応速度に比べて速い時、隣のステージにおいて 50% が反応するが残りの 50% は反応せず、さらに隣のステージまで移動するというような条件を設定する。凝縮成分の場合には、100% が隣のステージで反応すると設定できる。

以上の入力操作の後、計算を行なう [コマンド R または Q]。最終的定常状態になるまでの計算の途中経過を見るために様々な条件を与えることが可能である。最終結果を図示すると Fig. 4 のようになる。(ただし、同図は表形式の結果を整理したものである。) Fig. 4 より、本例題で与えた条件下においては、第 4 ステージにおいて、Si が生成することがわかる。

例題 6 の答え

縦型反応器において SiO₂ および C それぞれ 1 モルを上部より投入し反応器下部に 875kJ のエネルギーを加えることによって、Si を生成させることができる。

以上述べたように、CHEMSAGE では、熱力学関数および相平衡計算に対して、各計算ともわずかに数ステップの入力操作で計算でき、またその際種々の計算条件(上で示したように、反応熱や相の出現など)を指定できる。さらに、各入力操作は常にメニュー画面からコマンドを選択することによって行ない、わからない操作の場合には、注釈のページを呼び出すこともできる。対話形式の入力操作であるが、慣れればメニュー画面を呼び出さず、直接コマンドを入力することにより、操作時間を短縮することも可能である。

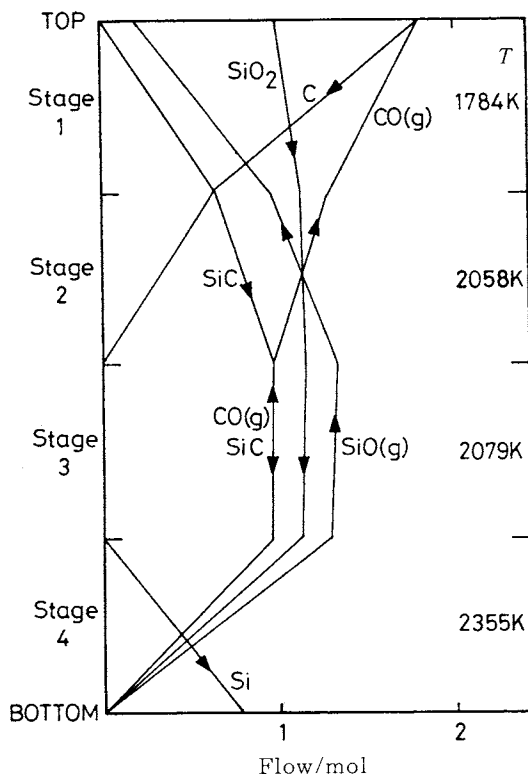


Fig. 4 Calculated Results on Some Substances Amounts at Stage Boundary in the Reactor for Example 6.

CHEMSAGE の計算結果は Table 4 などに示したような表形式で表わされるため、結果の読み取り方を十分理解する必要がある。また、グラフィック形式による結果の表示は採用されていない。これは多成分・多相間平衡の結果をグラフィック形式で表現できる汎用ソフトウェアを開発するには現時点では困難な点が多いためである。しかしながら、特定の目的にのみ使用する際には、利用者が CHEMSAGE の出力する計算結果の中から、必要なものだけを取り出し、専用で作った図形表示ソフトウェアを用いて結果を表示させるようにすることは可能である。

4. おわりに

本稿では、CHEMSAGE による化学平衡計算例を用いて本ソフトウェアの紹介を行なった。CHEMSAGE には、広範囲にわたる材料科学の分野を対象として化学平衡計算を行なうための種々の工夫がなされている。CHEMSAGE 以外にももちろん優れた計算ソフト

ウェアが有り、また、限られた分野に対して自作のソフトウェアを利用されている方も多々おられる。データベースおよび熱力学計算ソフトウェアの利用方法についてはいろいろな考え方があるが、やはり、最終的結果について単に実験値との比較・検討を行なうだけにとどまらず、実験で得ることの困難な情報を得るための手段として用いる必要がある。熱力学データベースとその計算ソフトウェアの開発のみならず、これらの有効な利用の仕方についても、今後大いに検討がなされるべきであろう。それにより、“計算熱力学”と呼ばれる独自の分野が発展する可能性も否定できない。

参考文献

- 1) 山内 繁, 熱測定 **12**, 142 (1985).
- 2) 横川晴美, 熱測定 **12**, 144 (1985).
- 3) 横川晴美, 山内 繁, 熱測定の進歩 **4**, 19 (1986).
- 4) 日本熱測定学会, 新熱測定の進歩 **1**, (1990).
- 5) たとえば, 石田清仁, 大谷博司, 西沢泰二, 新熱測定の進歩 **1**, 50 (1990).
C. W. Bale and G. Eriksson, *Can. Metall. Q.* **29**, 105 (1990).
- 6) G. Eriksson and E. Rosen, *Chem Scr.* **4**, 193 (1973).
- 7) G. Eriksson, *Chem Scr.* **8**, 100 (1975).
- 8) K. Hack and P. J. Spencer, 新熱測定の進歩 **1**, 39 (1990).
- 9) G. Eriksson and K. Hack, *Metall. Trans. B* **21B**, 1013 (1990).
- 10) L. Kaufman and H. Nesor, *Z. Metallkde.* **64**, 249 (1973).
- 11) O. Redlich and A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 345 (1948).
- 12) Y. M. Muggianu, M. Gambino and J. P. Bros, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **72**, 83 (1975).
- 13) L. Kaufman and H. Nesor, *CALPHAD* **2**, 35 (1978).
- 14) F. Kohler, *Monatsh. Chem.* **91**, 738 (1960).
- 15) M. Margules, *Sitzungsber. Wien Akad.* **104**, 1243 (1895).
- 16) B. Sundman and J. Agron, *J. Phys. Chem. Solids* **42**, 297 (1981).
- 17) M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman and J. Agren, *Metall. Trans.* **16A**, 261 (1985).
- 18) A. D. Pelton, *CALPHAD* **12**, 127 (1988).
- 19) H. Gaye and J. Welfringer, *Metall. Slags Fluxes, Int Symp., Proc., 2nd*, 357 (1984).
- 20) M. L. Kapoor and M. G. Froberg, *Chem. Metall. Iron Steel, Proc. Int. Symp. Metall. Chem.-Appl. Ferrous Metall.* **17** (1971).
- 21) A. D. Pelton and M. Blander, *Metall. Trans.* **17B**, 805 (1986).
- 22) G. W. Toop, *Trans. AIME* **233**, 850 (1965).
- 23) A. D. Pelton and C. W. Bale, *Metall. Trans.* **17A**, 1211 (1986).
- 24) C. E. Harvie, N. Moeller and J. H. Weare, *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 723 (1984).
- 25) K. S. Pitzer, *J. Solution Chem.* **4**, 249 (1975).
- 26) R. Holub and P. Vonka, *The Chemical Equilibrium of Gaseous Systems*, D. Reidl, Dordrecht, Holland, 162 (1976).
- 27) G. Inden, Project Meeting *CALPHAD V*, Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, Germany, IV, 1-1 (1976).
- 28) M. Hillert and M. Jarl, *CALPHAD* **2**, 227 (1978).

要 旨

最近ドイツ・アーヘン工科大学で開発されたCHEMSAGEはコンピュータとの対話型で入力操作ができる化学平衡計算用ソフトウェアのひとつで、SOLGASMIXを母体とし、熱力学関数、不均一相間の平衡ならびに多段階反応器の定常状態の計算を目的に設計されている。本稿では、種々の冶金学上の問題へのCHEMSAGEの応用例を示しながら、CHEMSAGEの構造・特長を紹介する。