

解 説

熱力学データベースの最近の動き

横川晴美

(平成8年3月7日受理)

Development in Thermodynamic Database

Harumi Yokokawa

(Received March 7, 1996)

Recent topics on the thermodynamic database have been reviewed with an emphasis on the thermodynamic database MALT2 and related activities. The fundamental idea of constructing the thermodynamic database MALT2 was described together with recent achievements on methods of constructing generalized chemical potential diagrams and of calculating chemical equilibria and their utilization in the materials sciences. Particularly, usefulness of the correlation of the stabilization energy of double oxides with the ionic properties was stressed. Some problems encountered during the utilization of database with advanced software were described. Future prospect on the thermodynamic database of compounds was discussed in comparison with the phase diagram calculations treating the solution properties.

1. はじめに

エネルギー分野, 材料化学分野で熱力学データベースをどのように構築し, どのように利用して行くべきかを調査研究¹⁾してからもうかれこれ10年以上経っている。当時, 10年一仕事と思っていたので, 丁度10年たったところで, 今までなしてきたこと^{2,4)}, 変化してきた状況などを振り返り, 今後の活動の指針を探るのも無駄ではないであろう。

2. この10年で大きく変わったこと

まず最初にこの10年どのような変化があったかを概観しておこう。

1) MALTの普及

真っ先に挙げなければいけないのは, やはりMALTがよく普及したことであろう。日本熱測定学会の熱力学データベース作業グループ(主査 山内繁)が最初にMALTを作ったのが, 円高不況といわれていた1985年であった^{2,3)}。フロッピーディスクの容量

が640kbになり, 熱力学データが1枚に入ってしまうことがわかったころ, この作業が本格化したといえる。当時はNEC製のパソコンが全盛であったが, 富士通のパソコンでも動くことが自慢であった。松本隆史さんのギブズエネルギー最小化プログラムgem³⁾と私の化学ポテンシャル図作製プログラムCHD⁴⁾とをオプションとしてつけた改訂版MALT2が出版されたのやはり, 不況の中の1993年であった⁵⁾。経済的には不況の時期と重なったが, 予想以上にMALT2が普及したのを関係者の一人として喜びたい。このMALT2の普及の背景には, 応用ソフトを充実させたことと, 高度な計算ソフトでも十分に動かせるほどパソコンの記憶容量の増大と計算能力の向上および研究開発現場への普及があると言えよう。また, 日本における材料開発の質の変化も見逃せない。材料開発が高度化すると, 従来とは違って, 戦略的に材料を吟味しなくてはならないので, 熱力学的な考察が必要となる。他方で一人の研究者が多くの性質を対象にしなければなら

ないので、熱力学計算も省力的に行うことが必要となってきた。さらに、熱力学計算が応用できる分野が広がっているのも事実であろう。このような背景があって、データベースが普及しているものと思われる。

2) NIST などの活動力の低下

他方、後述するように MALT2 が基礎においている NIST (旧 NBS) の評価活動は極端に低下したままである。International Critical Tables 以来実験的にも評価活動の面でも第一線をリードしてきた NBS の化学熱力学部門 (その活動については文献3に詳述した) がここ数年来一人か二人で僅かに評価を続けている程度の活動しかできていない。私が熱力学データベースに興味を持ち始めた頃には、NBS の陣容と活動は群を抜いて圧倒的な迫力であったので、私一人でどの程度この分野で寄与できるのかと自信喪失気味になっていたのを思い出す。その NIST の活動力低下はやはり寂しいと言わざるを得ない。ロシアでの同様な評価を行っている IVTAN⁷⁾グループの活動も低下していると聞く。この2グループは長く熱化学的データの極めて重要な評価活動を中核的に行ってきたが、現時点においてともに活動力が低下していることは、今後の熱力学データベース特に化学的観点を重視するデータベースの維持管理に深刻な影響を及ぼすであろう。

評価活動でこの10年で目立った動きをしているのは、相変わらず原子力であると言えよう。一時ほどの旺盛な活動はなくなったが、依然として、データの評価活動が散発的に続いていて、データ集も刊行されている⁸⁾。

3) 状態図計算の興隆

この10年で隆盛を極めたのは、状態図計算であろう。Manlab の Kautinan, スウェーデン工科大学の Hillert,あるいは日本では前東北大学教授西沢泰二などが組織した CALPHAD を舞台にして、単なる状態図計算にとどまらず、他の手法 (ab initio 計算、熱化学的アプローチ、半経験的手法) との相互比較などを通じて熱力学の幅の広い展開をしている¹⁰⁾。主に合金系を中心に展開されているが、非金属系の取り扱いも多くなってきた。

以上大まかにのべた動きを前提にして、以下ではもう少し具体的に、特に熱力学データベース MALT を構築するに当たって考えていたことを参照しながら、述べていきたい。

3. 化合物の熱力学データベースの構築

3.1 基本的認識

10 年前に得た基本的な状況認識は次のようなものであった。

- (1) 全元素を対象にしたデータベースを構築するには、まず最初に化合物の熱力学データ (標準生成エンタルピー変化、標準生成ギブズエネルギー変化、標準エントロピーなど) に努力を集中すべきである。
- (2) 関数間の整合性 ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$) および全化合物に及ぶ熱化学的ネットワーク内での整合性などを考慮した評価値としては NBS 化学熱力学表が最善である。従って、この表の活用を第1に考える。
- (3) また、熱力学を実用的な材料問題に適用するためには、収録化合物をなるべく多くして網羅性をよくすること。データの無い場合には、実験値中心主義を修正して、推算値も用いる。

この意味で、実験値中心主義を採る NBS 化学熱力学表を実用主義を採る JANAF 熱化学表に近づけることが目的であると言い換えることができる。

3.2 MALT, MALT2 の展開

実際に MALT, MALT2 に収録した化合物を Table 1 に示す。MALT 第1版で3000化学種以上収録したが、その当時でも収録化合物数は世界1であった。MALT2 で更に複合酸化物、有機化合物を中心に充実化を図った結果5000弱の化学種が収録できた。

Table 1 をみると元素の数はほとんど変化ないので元素の熱力学量は例外を除いてほぼ出そろっている。2

Table 1 Numbers of compounds stored in the thermodynamic Databases MALT or MALT2. The upper italic numbers indicate those for MALT, the lower being for MALT2.

State	Elements	Binary	Ternary	Others	Sum
gas	<i>149</i>	<i>892</i>	<i>321</i>	<i>76</i>	<i>1438</i>
	158	1496	617	100	2371
liquid	<i>2</i>	<i>34</i>	<i>17</i>	<i>0</i>	<i>53</i>
	2	129	135	6	272
solid	<i>85</i>	<i>1004</i>	<i>367</i>	<i>71</i>	<i>1527</i>
	85	1158	838	202	2283
SUM	<i>236</i>	<i>1930</i>	<i>705</i>	<i>147</i>	<i>3018</i>
	245	2786	1591	309	4931

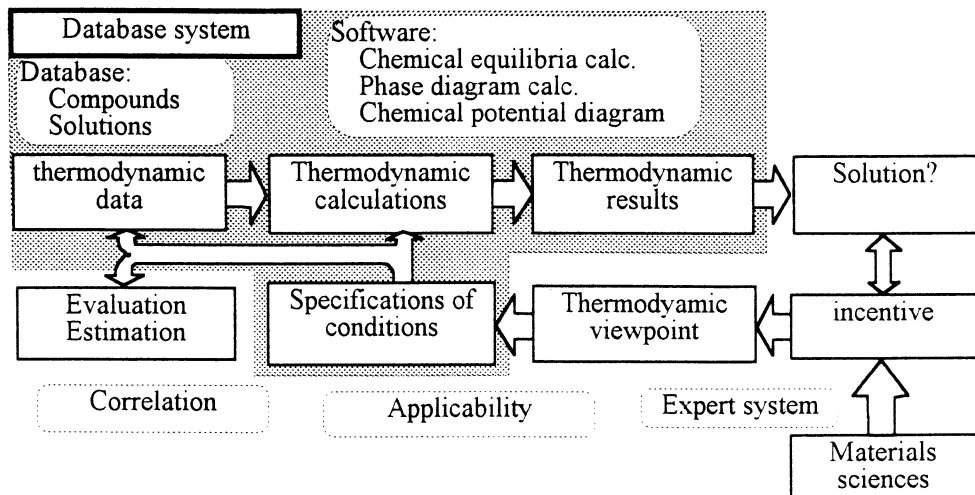


Fig. 1 Flow of the possible procedure in application of thermodynamics to practical materials problems. The recent advanced database systems contains the database of compounds together with the sophisticated software for calculating chemical equilibria, phase diagram or chemical potential diagrams. On application of thermodynamics, however, further knowledge on thermodynamics will be needed for how to use it in practical situations.

元系化合物がかなり増えたが、依然として 2786 程度である。化合物が存在する 2 元系では通常複数の化合物が存在するので、まだ多くの 2 元化合物が収録されていない。特に、金属間化合物は更に追加する必要がある。3 元系では、依然として収録化合物数が 2 元系の半分程度である。

気体と凝縮相とを比較するとほぼ半々である。この傾向は MALT と MALT2 のどちらも認められる。妥当な配分と言えようか。NBS 化学熱力学表に記載されている化学種が気体 1300, 液体 264, 結晶 4668, 無定形 36 化学種であるので、固体のデータベース化が遅れていることが指摘できる。また、気相化学種が NBS 化学熱力学表より多いのは、近年質量分析法によって得られているデータが NBS 化学熱力学表にはあまり記載されていないためと思われる。

MALT2 作製段階で追加した複合酸化物の中には、実用上不可欠な遷移金属の酸化物が多く含まれている。研究開発の現場で必要とされるデータは最優先で提供する必要があるとの考えからである。さらに、MALT2 では、反応物のモル数と温度圧力を指定すれば平衡状態を与える化学平衡計算プログラムも利用できる。このことは熱力学データベースを使った熱力

学の応用が現実的なものになったといえる。

前節で述べた基本的認識からみると、この 10 年 MALT は**確実に**発展してきたと言える。逆にいえば、**基本的認識が当を得たものであったことが立証された**といえる。

3.3 予想以上に進展した領域

熱力学データベースの普及が滞りなく進展したことに加え、関連した研究活動の中で予想以上に進展した領域もあった。データベース関連分野というのは、**Fig.1**に示した分野で、測定値から評価値へ向かう流れの他に、熱力学データを使ってそこから有益な情報を得る段階も含むことになる。特に、データが入手できた後の計算法の発達は目覚ましいものがあり、かなり合理化された。**Fig.1**の最下段に示した領域は、熱力学を如何に使うかということにつながる領域なので、まだまだ手作業で定式化しなければならないものである。したがって、データベースそのものの活動ではないが、データベースの利用体系を考える上では重要な点であると思われるので、以下に概略を示す。

1) 複合酸化物の安定化エネルギーの解析と応用

熱力学データベースの充実を図るためには、様々な関連技術の発展が必要とされる。中でも、熱力学関数

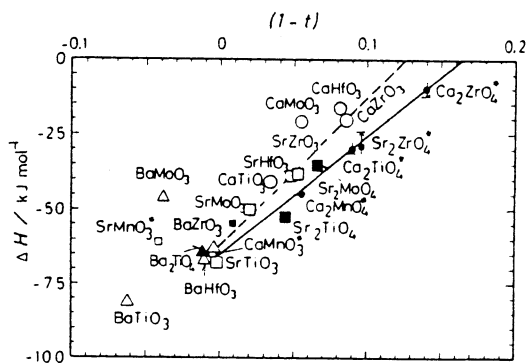
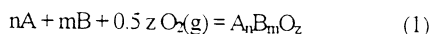
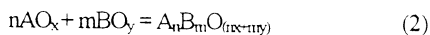


Fig. 2 An example of good correlation between the stabilization energy, ΔH , and the tolerance factor, t , calculated from ionic properties in alkaline earth transition metal perovskite oxides, AMO_3 and related compounds, A_2MO_4 .^{12,13)}

と他の物性値との良い相関を得ることが不可欠である。今回の MALT2 に収録した複合酸化物の熱力学関数の充実化でも、相関関係の有効な利用法を試み、良い結果を得た。特に、データベースに格納する性質の中で標準生成エンタルピーが重要である。元素からの標準生成反応



に伴うエンタルピー変化であるが、この反応に関与する金属、酸素ガスは金属結合、共有結合であるのに対し、生成する酸化物はイオン結合の化合物である。そのため、生成エンタルピーを直接対象にした相関関係は複雑すぎてあまり良いものが得られない。他方、構成酸化物からの生成エンタルピーを対象にする場合は次式のように



反応物も生成物もイオン結晶性であるので、その値はイオンの性質（原子価、イオン半径など）との良い相関関係が期待される。このような構成酸化物からの生成エンタルピーは複合酸化物の安定化エネルギーと呼ばれる。ペロブスカイト型酸化物のように大きな陽イオンと小さな陽イオンとで構成される構造では、Fig. 2 に示されているように安定化エネルギーとの相関関係でイオン半径が大きな役割をしていることが確かめられた^{12,13)}。

この相関式の意味を少し考えてみよう。2 元酸化物の生成エンタルピーが数 100 から数 1000 kJ mol^{-1} の負値であるのに対し、複合酸化物の安定化エネルギーはマイナス数 100 kJ mol^{-1} 程度である。したがって、対象としている値が小さくかつ良い相関が成立するので、結果的に相関を用いた推算を精度良いものになっている。特に、複合酸化物の生成エンタルピーを推算する場合には、既に、構成酸化物の熱力学データは正確度良く確定している場合が多いので、それらの値に対して相対的にどれだけ安定しているかが問題となる。したがって、安定化エネルギーに関する相関は理にかなったものであると言える¹⁴⁾。

複合酸化物が関与する反応を物理化学的に理解するとき、各構成酸化物の原子価安定性と複合化における安定化エネルギーとに分離することによって、考えている反応で構成イオンの原子価安定性が重要な働きをしているのか、あるいは複合化による安定化の程度の差によるものであるかを判断でき^{14,15)}、反応の物理化学的特徴をより鮮明にすることができる。このような解釈は、巨視的量を扱っている熱力学と材料化学的に要求される微視的物理化学的記述とを繋ぐ役割をすることになり、熱力学の応用を一步深めるものである。

2) 化学ポテンシャル図構築と、化学平衡計算、状態図計算との関係の明確化

化学ポテンシャル図は従来から種々の分野で使われていたが、図を合理的に構築するアルゴリズムを開発した結果、従来まで特定の元素の安定域を化学ポテンシャルの関数として図示していた化学ポテンシャル図をより一般的な相平衡図として取り扱えることに成功した。このことは、化学ポテンシャル図の構築が組成を変数とする相平衡図である状態図の計算と相補的であることをしめしており、更に化学平衡計算とも密接な関係にあることも示している。Fig. 1 の 3 つの計算法がお互いに関連することが明らかになった訳で、様々な展開が予想される。

また、化学平衡計算としては従来は G. Eriksson の SOLGASMIX¹⁶⁾ が収束性が良く、計算時間も短いこともあって広く利用されていた。一般に流布した他のプログラムが収束性が悪かったり、計算結果が正しく与えられなかったりすることが多かったため、いまでは SOLGASMIX あるいはその発展した Chemsage¹⁷⁾、これ

と同等のアルゴリズムを採用したプログラムがスタンダードとして使われている。現在のようにパソコンでも手軽に化学平衡計算ができるようになった状況下では、如何に正確に、速く、かつ安全に（クラッシュせずに）計算できるかが重要なファクターとなるので、特に優れたものが席卷するものも頷ける。他方、MALT2 では、これとは全くことなるアルゴリズムを用いたギブズエネルギー最小化プログラム *gem* を用いている。SOLGAMIX 系以外のプログラムで実際に広く使われているのは世界でおそらく *gem* だけであろう。この意味で、*gem* の性能の良さは強調されてしかるべきであろう。この *gem* は、MALT の発売元の科学技術社の松本隆史さんが書いたものであり、さすが数学の素養のある人は違うと感じいったものであった。ともかく、学問的には、一つのアルゴリズムに偏ってしまうのは、今後の発展を考える上でもあまり好ましいことではないので、SOLGAMIX 系プログラムに対し、*gem* が同じようにデータベースと連結したソフトとして実績を挙げていることは喜ばしいことである。

更に、前述のように化学ポテンシャル図の作図と化学平衡計算は相互に関連しているので、アルゴリズムの点においても、CHD と *gem* は相互に関連し合うところがあり、時間があれば、じっくりと次なる戦略を考えるとところであるが、いまのところ、お互いに忙しく、これは将来の楽しみにとっておくと言ったところである。

3) 化学ポテンシャル図の一般化とその固体反応への応用

一般化された化学ポテンシャル図については既に解説も書いているので⁴⁾、ここではアルゴリズムを一般化したことによって、どのような新しい展開がされているかを次に述べよう。

一般化された化学ポテンシャルでは、特定の元素を指定する必要がなく、相の安定性を化学ポテンシャルの関数として図示できる。このため、従来の化学ポテンシャル図では扱えなかった合金とか複合酸化物の安定性が議論できるようになった⁴⁾。

このことは、化学ポテンシャル図と状態図とがお互いに相補的なものになったことを意味している。従来、化学ポテンシャル図を用いる時は、化学反応を前提としていたのに対し、状態図では相変化、組成変化という観点で相平衡を整理していた。この両者が相補的で

あることを認識できたということは、反応と相平衡とを統一的に捉える視点が得られたことを意味している。

また、従来の方法以上に多元系の取り扱いが容易になった。4 元素であれば、一つの化学ポテンシャルを固定すれば、同じように 2 次元の化学ポテンシャル図が構築できる。金属元素を多く含む材料間の反応に関する情報でも、固定する化学ポテンシャルを工夫することによって、的確に取り出せる¹⁹⁻²²⁾。

酸化物間の反応では、従来から酸塩基理論が使われてきたが、化学ポテンシャル図の幾何学的特徴と複合酸化物の安定化エネルギーを結合させることによって、酸塩基理論による結果を化学ポテンシャル図上で解釈することが可能となった。このような解析を行うことによって、従来から酸性度、塩基度の強弱で議論されていたものが、複合酸化物の安定化エネルギーというより微視論的物理化学的に合理的な解釈ができるようになり、更に相平衡図との関連もより明確になった¹⁴⁾。

固体が反応に関与する場合、一般的に反応速度、拡散速度が遅いため系が平衡に達するまでに時間がかかり、系内に非平衡状態が現出しやすい。このような系に対して、熱力学的平衡論を適用するために、局所平衡の概念が導入される。この場合、平衡は化学ポテンシャルなどの示強変数を使うのが便利である。各点での示強変数間の熱力学的関係が成立すると仮定し、さらにこのような示強変数が場所の関数としてなだらかに変化すると仮定するのが局所平衡である。このような近似のもとでは、化学反応の他に拡散過程も化学ポテンシャルを用いてあらわすことができる²¹⁾。

このような仮定に立てば、固相が関与する反応を熱力学データと拡散などの速度論的データとからシミュレートすることが可能であることを意味している。従来からも拡散、核形成などの過程を扱う方法は種々検討されてきているが、化学ポテンシャルを作業変数に組み込むものは提案されていない。化学ポテンシャルは一般的には最も理解されにくい熱力学関数であるが、概観したように、固相反応、固体内拡散を扱う場合にはキーとなる関数なので、今後の進展が望まれる。

Fig. 1 で言えば、熱力学を利用する場合の最も大事な点は材料化学の問題を熱力学の問題に再設定する

ところ、つまり、どのような関数をどのように使えば材料化学的に必要な情報が得られるのかを知るところであるが、今回の化学ポテンシャルの一般化は、単にアルゴリズムを一般化したのにとどまらず、熱力学をどのように使うかに関連した奥行き深いものであったことが明らかになってきた。

3.4 新たに発生した問題

熱力学データベースは今では化学平衡計算プログラムと連動されて使われるのが普通になってきた¹⁸⁾。MALT2 でいえば *gem* に対応する。このような計算プログラムとデータベースを連動させて使ってみると、いままで気の付かなかった問題がいろいろでてきた。

1) 推算値の問題

化学熱力学は必要とするデータは実験的に決めるのが原則であるが、現実にはそうも言っていない。元素、2 元系化合物などの主要な化合物に測定が集中してその周辺の化合物の測定が進んでいないからである。測定の動機が化学熱力学ではなく、興味ある物質の研究に偏しているという側面も否定しがたい。とにかく、推算値なしでは、現実的には熱力学データを使うことができない。したがって、推算値あるいは推算式を出すことは Fig. 1 に示しておいたように化学熱力学上も重要な研究要素となる。ただし、この場合注意しなければならないのは、化学熱力学データの推算は他の物性値の推算と大きく性質を異にしていることである。この間の事情はデータの評価活動と同じといえる。たとえば、生成ギブズエネルギーを次のように推算したとしよう。

$$\Delta G^\circ = A \pm B \quad (3)$$

通常の推算値では、真値が不確定幅も含めた範囲内であれば、良い推算値と評価を下せるであろう。但し、熱力学関数の場合は、他のデータと一緒に使われるので事情が一変する。すなわち、実際の計算では、幅を持った値をつかうことができないので、どうしても中心値、 A 、を使わざるをえない。この場合この値が真値から B だけ負に偏った値であるのと、 B だけ正に偏った値では結果が全く異なってしまう。特に平衡状態は、ギブズエネルギーの最小化状態なので、真値から大きく負に偏った値があると、平衡状態を大きく乱してしまうことになる。実際にこのようなことが過去にいくつかあった。

このことは、推算値の幅が小さいものが必要とされていることになる。もし、相関が悪く幅が大きくなる場合には、推算した値を典型的な計算で使ってみて、その当否を検証することが必要である。このような推算値の質を向上させる点においても、化学ポテンシャル図の一般化、化学平衡計算の普及は大いに役立っている。

このような事態は何も推算値ばかりでなく、実験値でも起こり得る。通常の物理化学的センスでは、真値が実験値±報告されている不正確度の中に入っていれば、良いデータとされるが、使う側から見たときには、更に種々整合性に対する考察を経たデータ（評価値）の方が格段に有用性が高いことになる。

2) 熱容量の温度依存性の問題

通常熱容量を評価する時には、必ず有効温度域を指定する。但し、使う側では、この有効温度域を無視するか、あるいは有効温度域を越えて外挿すること多い。たとえば、化学平衡計算プログラムである Chemsage には上限温度という概念がない。状態図計算では安定領域は基本的には計算の結果明らかにされるものなので、対象とする温度領域全域にわたって熱力学関数（熱容量も含む）を用意しておく必要がでてくる。

それでは、有効温度域を越えて外挿した場合何が起こるか？ 固体の熱容量は融解温度直下で一般に増大する。この傾向を融解温度以上に外挿すると熱容量が大きい分エントロピーも大きくなり、従ってギブズエネルギーも低下することになる。極端な場合には固体のギブズエネルギーが液体のギブズエネルギーよりも小さくなって、液体から固体の相転移(?)が見かけ上できてしまう。分解温度近傍で熱容量が増大する化合物でも似たようなことが現出する。液体を凝固温度以下に外挿する場合でも似たようなこと（過冷却液体の方が固体よりもエントロピー値が小さくなること）が起こる。いづれも馬鹿げた話であるが、単純に有効温度域の設定を解除することで実現してしまうのでたちが悪い。

ちなみに、MALT2 関連の *gem* も *CHD* も有効温度域外での利用は通常想定しないで、この化合物を計算の対象から外すように初期設定される。

もともと MALT の熱容量の温度依存性を決める時に、無茶な外挿しても極端におかしな値を生じないように配慮したが、それでも、いくつかの化合物では、

高温度域で熱容量が増大する傾向をもっている。MALT2 のデータが他のソフトでも使われることを想定しなければならない事態になってきているので、今後の課題として更に検討しなければならないであろう。

3) 体積項の重要性

これは、我々のグループでの特殊な事情であるかと思われるが、材料研究、特にエネルギー変換材料を研究していると、材料の安定性、化学反応性の他に体積に関する情報、熱膨張あるいは組成変動に伴う体積変化などが重要な物性値となってくる。もともと、地質などのデータ集では体積も含めてデータ集の作製が行われている。MALT の構築に当たっては、当面必要がないこと、データが未収集であるなどの理由から、データベース化は見合わせたが、今後、熱力学データが材料分野で利用されるに従い、需要も強まるのではないと思われる。

4. 熱力学データベースの今後

4.1 熱力学データベースとは何か

10 年前に熱力学データベース構築の作業を開始したころは、データベースは単なるデータを格納する数値情報にとどまらず、測定値とその評価を含めた価値判断を体系化したものであると考えていた。体系化の過程では、個々の論文のオリジナリティ等はそぎ落とされて、共通に使える公共性の強いものに生まれ変わるのだと考えていた。したがって、データベースに対して「個性的である」というのは、決してほめ言葉ではないと思っていた。また、我々のデータベース活動に対してオリジナリティは何かと問われても、その答えの中には本質的なものはないと思っていた。我々の基本的認識は材料化学の中で熱力学を応用しようとするものなら誰でも到達できるものであるし、個々の作業自身は既知のものの積み上げでしかない。私があえて答えたのは、一つには収録化合物数が多いこと、次に化学ポテンシャル図の新しい展開をしていることである。どちらも、MALT2 の特徴であることには違いないが、それがデータベースのオリジナリティであるとは思っていない。再度言えば、データベースの仕事をオリジナリティという概念で捉えるのは間違いである、間違いというのが適切な表現でないと思えば、生産性がないというべきか。

このような我々の考え自身が間違えていたとは思わないが、熱力学データベースの活動が世界各地で行われるようになり、それらの活動内容と我々のとを比較したとき、明らかに MALT2 にはそれなりの特徴がある。この特徴故にある程度評判も良いし、海外での需要も高まっている。それでは、このような特徴は、なんと言えれば良いのであろうか。一つの立場を堅持し、その実現に努力することで何らかの特徴がでてくるなら、これを個性と言っても良いかもしれないと最近では考えるようになった。たとえば、辞書を考えてみると、利用者の側からみて、言葉の定義はどの辞書でも同じでなければならないが、その編集方針にはいろいろあり得るであろう。それと同じように、熱力学データベースにおいても、値は同じであり何ら個性的ではなくても、全体の構成としては個性がでてきてもよいと考えられる。

4.2 現時点での特徴—化合物 vs. 溶体

このような考えに立つて、我々の立場と他の特に状態図計算を行っているところとの違いを見てみたい。

化合物の熱力学データベース化については、整合性の問題、熱容量の表現式などの問題などがあるが、基本的にはどのような観点からデータベース化を考えるかがポイントであろう。我々は化学屋、あるいは材料化学屋としての立場で捉える。一般的なデータベースを考えるのであれば、現時点では、収録化合物の数を増やすのが最も妥当な方策だと思っている。ただし、個別課題を取り扱う時には、溶体近似をする必要があることは痛切に感じている。それでも、厳密な取り扱いよりも、大ざっぱなもので十分であると考えている。対象としている系の化学的本質をつかむためには、厳密な溶体の取り扱いよりも、より化学的に適切に理解できる取り扱いが望まれる。例えば上述したような相関関係を併用することが望ましい。以上のような立場は、実験値中心主義に根ざしながら、その足りないところを物理化学的に合理的な方法で補おうとするものである。

他方、最近の状態図計算においては、対象とする現象がだんだん細くなり、どのように溶体を記述するかモデル化が重要な要素となってきた。Fig. 3 に示したように、溶体の熱力学関数の評価は同時に性質の異なる複数の実験値を最適化することがある。その目的にあった方法が開発されてきた²³⁾。さらに、このよ

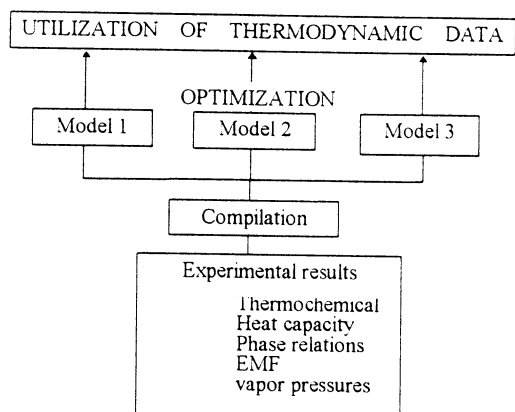


Fig. 3 Data flow in the evaluation and optimization of solution phases. Different kinds of experimental data should be optimized by using a particular solution model so that the utilization of thermodynamic properties of solution phases should become strongly model dependent.

うな方向を押し進めると、単なる実験値の最適化にとどまらず、いかなる準安定相についても熱力学的に記述したいとの欲求がでてくる。たとえば、前述した熱容量の温度依存性の問題は、単に実測値をどのように関数表現するかという問題を遥かに越えて、実験的には測定できない状態（たとえば、融解温度以上に過熱された固体）の熱容量をどのように記述するかの問題になってきている。更に例を挙げるならば、通常の金属の熱容量は測定されているが、合金の熱容量はほとんど測定されていない。このような合金組成での熱容量をどのように記述するかという問題が、構成金属の熱容量を如何に記述するかという問題にだぶってきている。あるいは、ガラス状態の熱容量をどのように記述するかという問題提起されている。このような新しい要求をみたすために、熱容量を解析し、デバイ温度などを用いて記述することが提案されている。

我々は前述のように実験値中心主義に基礎をおいているので、デバイ温度を用いた熱容量の表現法にはいささか考えるところがあった。たとえば、中村哲朗著「セラミックスと熱」²⁰⁾のなかで、デバイ温度をデータベース化してはどうかという提案がされていたが、私はその考えには組みしなかった。私の博士論文の主題はウラン化合物の熱容量解析であったので、デバイ温度の物理化学的重要性は良く理解していたが、化学熱力学データベースとは別の話であると判断した。熱容量はあくまでも実測した値に基礎をおくべき

で、推算過程でデバイ温度を作業変数として使うことはあっても、デバイ温度自身のデータベース化は筋違いであると思っていた。その意味で、スウェーデンのグループを中心にして今上述のような動きがでてきて多少驚きもし、戸惑っている。

もう一つ、スウェーデンの Thermo-Calc を発振源にした動きとして、副格子モデルの利用を挙げることができる。日本国内外を問わず、最近状態図計算をする人の中で、Thermo-Calc を使う人が急増している。幾人かに聞いてみたところ、皆同じように、Thermo-Calc で副格子モデルを使うためであると答えた。

このような現象は、従来のデータベースの考えから大きく踏み出してしまっている。Fig. 3 で示したように、溶体データを利用するには、何らかのモデルを使う必要がある。そのモデルがどんどん進化しており、データがそのようなモデルと不可分のものとして扱われ始めている。つまり、熱力学データの意味する内容が時代とともに大きく変遷してきたことになる。

このようなモデルの構築はどちらかというと研究に分類されるものである。従って、本来いくつかの異なる考え方の間で切磋琢磨して発展していくもので、独壇場ができてしまうのはあまり好ましいことではないと考えるのだが。

4.3 再び熱力学データベースとは何か—MALT の今後は

上で状態図計算では今やモデル化が重要な要素になってきていることを見てきた。このことは、金属物理的に極めて重要なことであることは予想がつく。それでは、MALT もそのような動きに追随するかといえば「否」である。我々はあくまでも、化学的観点に立つ。この意味で、複雑なモデルを使うよりも、単純明快なモデルを好む。

このように考えてくると、データベースとは、単なる数値の集合ではなく、一つの一貫した考え、研究成果の総合化したものであることがわかる。この意味で、一つの立場を堅持し、一定の活動を行ってデータベースを維持管理していくことは、極めて特定のグループによる個性の強い営為であると言えよう。

MALT の今後も前述した基本認識にしたがって活動を続けていくことになろう。具体的には、

- (1) 水溶液化学種も含めて収録化合物の数を多くする。
- (2) 化学平衡計算に MALT2 のデータを使いたいとの要

望が強いので、そのようなプログラムへのデータ供給方法を確保する。

- (3)当面は溶体のデータベース化は行わないが、将来の事態を想定して、極力単純なモデルで溶体の熱力学的性質を記述する方法を検討しておく。

などが挙げられよう。

5. 終わりに

1995年の3月にミュンヘン近郊で行われた、マックスプランク研究所、スウェーデン工科大学共催の熱力学のモデル化に関するワークショップに出席している、私の頭の中でなにもやらもやもやと動き出したものがあったが、今回の解説でうまくそれが表現できたかどうか危ぶまれる。とにかく、日本では、データの評価に携わっている人は少なく、データベースを構築しようという人もお少ない状況が続いている。更に付け加えるならば、化学的観点に立った評価活動の2大拠点の活動が低下しているのが気になる。測定データとその利用者との間には大きな穴が空いているといえるからである。インターネットで如何に手軽に測定データにアクセスできるようになっても、熱力学データをよりよく利用していくためには、それをどのように使うかの見識と付随する活動(評価活動など)を伴わなければならない。この意味で、評価活動が現在よりももっと活発にならないと次なるデータベースのありうべき姿が見えてこないのではないか。

いづれにしても、熱力学データベースがどのように動いていくかは、利用者が実際にどのように使うかに大きく依存する。したがって、いましばらくは基本的認識を変えないで、自分も利用者の一人として様子を見ていこうと思う。

文献

- 1) 「分子設計・反応設計CADシステム技術に関する調査研究」化学技術研究所(1984).
- 2) 山内 繁, 熱測定 12, 142(1985); 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, 27(1986).
- 4) 横川晴美, 新熱測定の進歩 1, 37(1990).
- 5) 松本隆史, 横川晴美, 熱測定 19, 170(1992).
- 6) 科学技術社編 MALT2 資料集 (1993).
- 7) L. V. Gurvich, I. V. Veyts, and C. B. Alcock "Thermodynamic Properties of Individual Substances," Vol. 3, CRC Press, Boca Raton, 1994. 他
- 8) E. H. P. Cordfunke, R. J. M. Konings ed. "Thermodynamic Data for Reactor Materials and Fission Products," North-Holland, Amsterdam, 1990.
- 9) I. Grenthe, J. Fuger, R. J. M. Konings, R. J. Lemire, A. B. Muller, C. N.-T. Cregu, and H. Wanner, "Chemical Thermodynamics of Uranium," North-Holland, Amsterdam, 1992.
- 10) 石田清仁, 大谷博司, 西沢泰二, 新熱測定の進歩 1, 50(1990).
- 11) V. L. Stolyarova and G. A. Semenov "Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Oxide Systems," John Wiley & Son, Chichester, 1994.
- 12) H. Yokokawa, T. Kawada, and M. Dokiya, *J. Am. Ceram. Soc.* 72, 152(1989); H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, *J. Am. Ceram. Soc.* 73, 649 (1990).
- 13) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, *J. Solid State Chem.* 94, 106(1991).
- 14) H. Yokokawa, "Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Zirconia Based Ceramics," in *Zirconia Engineering Ceramics: Old Challenges - New Ideas*, ed. Erich Kisi, to be published
- 15) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, *Solid State Ionics* 52, 43-56 (1992).
- 16) G. Eriksson, *Chemica Scripta* 8, 100 (1975).
- 17) G. Eriksson and K. Hack, *Metal. Trans.* 21B, 103 (1990).
- 18) C. W. Bale, W. Bale, and G. Eriksson, *Can. Metal. Quart.* 29, 105 (1990).
- 19) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, K. Ota, *J. Electrochem. Soc.* 140, 3565-3577 (1993).
- 20) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, *J. Electrochem. Soc.* 138, 1018(1991).
- 21) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, *J. Electrochem. Soc.* 138, 2719 (1991).
- 22) H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, *Solid State Ionics* 78, 203-210(1995).
- 23) H. L. Lukas, J. Weiss, and E.-Th. Henig *CALPHAD* 6, 229(1982).
- 24) 中村哲朗, 「セラミックスと熱」技報堂出版(1985).