The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	素材プロセスデータベース構築への提言 ： 最近の素材プロセス関係のデータベース利用の現状と今後の課題
Author(s)	田中, 敏宏; 原, 茂太
Citation	金属. 1996, p. 147-155
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26050
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

素材プロセスデータベース構築への提言

—最近の素材プロセス関係のデータベース利用の現状と今後の課題—

田中　敏宏，原　茂太

1.　はじめに

素材プロセスを新たに設計したり，また，既存のプロセスをより効率化するための解析を行う際，基礎実験を行うとともに，計算機上でシミュレーションを行うことができれば，そのプロセスの多面的な理解を期待でききわめて有効であろう．そのためには，計算機，情報システムなどのハード・ソフト面の充実とともに，計算をより信頼性の高いものとするための物性値のデータの確保が必須条件である．しかしながら，このデータの確保は必ずしも満たされた状態になく，本当に必要な条件に合った物性データを揃えることはたいへん困難な状況にあることが多い．そのため，データの蓄積，推奨値の評価ならびにその利用方法の検討が近年積極的に行われてきた．特に，物質の熱力学的平衡状態の解析を目的とした熱力学データベースおよび応用熱力学計算ソフトウエアは実用的な計算を行えるレベルに達しつつある[1)]．しかしながら，どのような成分の組み合わせに対しても必要とするデータが直ちに得られるというわけではなく，任意の条件に対応できる状況にはいまだ達していないと言える．この点については，「材料物理化学の分野におけるデータベースの現状と問題点」と称した解説記事[1,6)]でいくつかの指摘を行った．素材プロセス解析のためには，主として相平衡状態を扱う熱力学データベースのみならず，時間経過を扱うための速度論，移動論を解析するための粘度，熱伝導度，拡散係数などのデータ，および密度，表面張力などの物理量の情報も必要となる．本稿では，最近の素材プロセス関係のデータベース利用の現状について概観し，その問題点を整理するとともに今後期待すべき素材プロセスデータベースについていくつかの提案をまとめてみた．

2.　最近の素材プロセス関係のデータベースとその利用例

本節では，最近の素材プロセス関係のデータベースとその利用例をいくつか取り上げ紹介する．ここに掲げた以外にも多くの優れたデータベースとその応用例があり，それらについては文献[1)]をご参照いただきたい．

2. 1　鉄鋼精錬反応解析への熱力学データベースの応用

この分野への熱力学データベースの応用例は近年かなり多くなってきた[1)]．例えば，松宮，山田らは製鋼プロセスにおける溶鋼－溶融スラグ平衡，脱硫能，脱りん能を表すパラメータの評価

や鋼の凝固時に生成する介在物の計算に熱力学データベースを積極的に利用している[2)3)]．現状では，熱力学データベースとその応用計算ソフトウエアを用いてかなり複雑な相平衡関係の計算も可能な状況にあり，プロセス設計への適用が期待できる．しかし，熱力学データのパラメータの一部を最終計算結果と実験値を一致させることにより決定しなければならない場合もあり，その場合の計算は適用範囲が限られることに注意すべきである．未知の材料，プロセスの設計に対して任意の条件の下で熱力学データベースを適用するには，特に多成分系溶体関係の熱力学データの広範囲の蓄積がさらに必要である．

2．2　素材プロセス設計のための化学ポテンシャル図の利用

横川らは熱力学データベースを基にして化学ポテンシャル図による素材プロセス，材料設計を精力的に行っている[4,5)]．図1は化学ポテンシャル図の一例であり，燃料電池の電解質のセパレータ材料を選択する際の情報として，広範囲の酸素ポテンシャルに対して安定な希土類複合酸化物の存在領域を示したものである．同図より，$LaCrO_2$が広い酸素ポテンシャル領域に対して安定な酸化物であることがわかる．化学ポテンシャル図は，通常の平衡状態図に比べて，平衡共存す

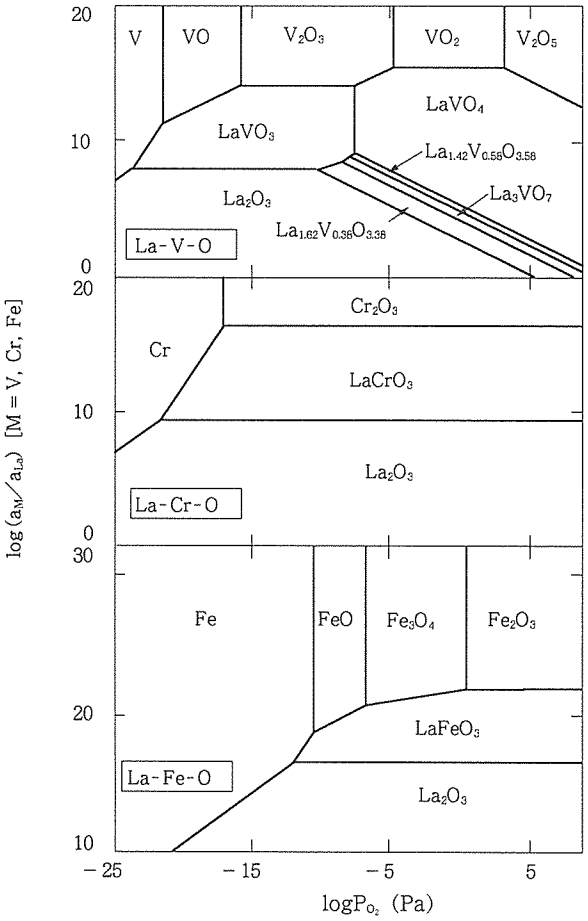

図1　ランタン－遷移金属－酸素系の化学ポテンシャル図[5)]

る相関係が隣あわせで示されたり，酸素分圧など任意の物理量に対して状態図を構成できるため，素材プロセス解析の目的に対しては，その重要性は今後ますます高まるものと考えられる．

以上は，熱力学データベースを直接利用し，相平衡関係を計算した例である．次に，熱力学量以外の素材プロセス解析に必要な物性値データベースの最近の情報を紹介する．下記以外の物性値データベースについては文献[1.2),1.6)]をご参照いただきたい．

2．3　速度論的解析を行うための物性値データベースKINDAS

ドイツ・アーヘン工科大学の理論冶金研究所では，Therdasと呼ばれる熱力学データベース[6)]のみならず，速度論的解析を行うための物性値データベースKINDAS[7)]の構築も行われている．熱力学データベースと並行して物性値データベースの構築が行われているので，プロセス設計に利

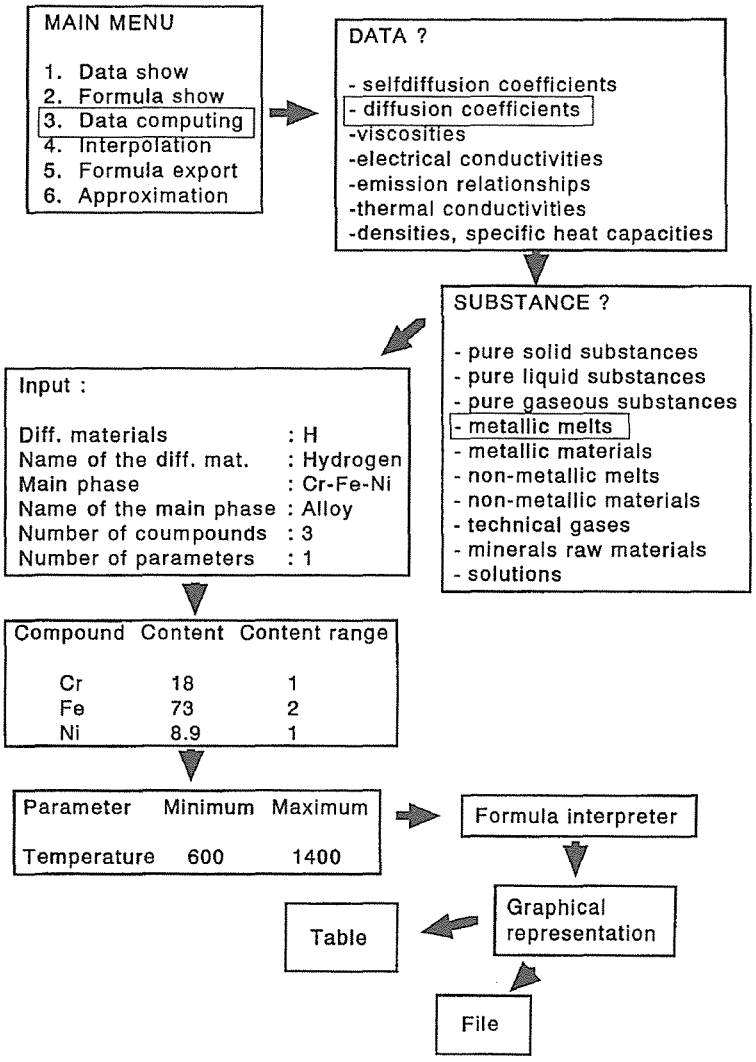

図2　KINDASにおいて高合金鋼中の水素の拡散係数に関するデータを導出する手順[7)]

用するための両データベースの連携に対する方向づけが今後行われる可能性もあり，注目すべきデータベースのひとつである．このKINDASというデータベースには，例えば自己拡散係数，相互拡散係数，粘度，電気伝導度，熱拡散率，熱伝導度，熱放射率，比熱，密度などのデータが収められている．図2は同データベースを利用してFe-Cr-Ni合金中の水素の拡散係数の情報を得る過程を示したものである．

2．4　東北大学溶融塩データベース

東北大学工学部の山村らは溶融塩データベースの構築を行っており，インターネット上でもその概要を知ることができる（http://ital. material. tohoku. ac. jp/molten/molten.html）．本データベースのファイルの大部分は米国レンセラー理工科大学G.J.Janz教授によって開発され，運用されていたものである[8]が，1993年度以降の文献については山村らが文献および物性値収集評価を行っており，逐次データベース化している．ここでは，

1）溶融塩に関する文献情報（文献の著者，タイトル，文献の出典），

2）物性値（密度，電導度，粘性および表面張力）

に関する情報が得られる．

2．5　溶融合金，混合溶融塩の表面張力の計算への熱力学データベースの応用

次に，熱力学データベースを基本にした融体の物性値推算例を述べる．

熱力学データベースに収められている熱力学データを液体の各種物性値の評価に利用することができれば，既存の熱力学データベースの利用価値を高めることができるだけでなく，各種物性値の理解のためにもきわめて重要である．著者らはその取組のひとつとして，最近溶融合金，混合溶融塩などの構成成分間の相互作用を表す過剰自由エネルギーを利用して，それらの溶液の表面張力を計算する試みを行い，熱力学データベース応用に伴う問題点の整理を行っている[9]．現時点では，(1) Butlerの式[10]の利用，(2) Speiserら[11][12]によるバルク相と同じ濃度および温度依存性をもつ過剰自由エネルギー関数を表面相に適用するという提案，(3) 門間，須藤[13][14]による合金とイオン性融体に対する表面相の自由エネルギーの係数の決定方法というこれら (1)，(2)，(3) の組み合わせに対して熱力学データベースを直接利用するという計算プロセスが溶液の表面張力の計算には最適であることを示した[9]．

ただし，さらに検討すべき問題点ならびに課題が残っている．たとえば，上記手法により溶体の表面張力の計算を行う場合には純粋状態のモル体積，表面張力のデータの精度がかなり重要となり，純粋系の物性値の評価を十分に行う必要がある．さらに，溶融合金－酸素系の表面張力の取り扱い，Fe-C系のように溶質が高融点を有し，表面張力を計算する温度では固体である場合の取り扱い，混合溶融塩の表面張力の濃度依存性の特徴として下に大きく凸になる傾向を有する場合の取り扱いなどが当面の課題である．

一例としてPb-Sn2元系合金に対する状態図，表面張力，粘度の同時計算結果を図3に示す[1,6]．はんだ合金では最近環境問題の観点からPbを含まない合金の開発が進められているが，このような場合少なくとも3元系合金が対象になる．はんだ合金では，たとえば，液相線温度，固相線温度，表面張力，粘度などの情報が必要となるが，これらを同時に計算し，目的とする物

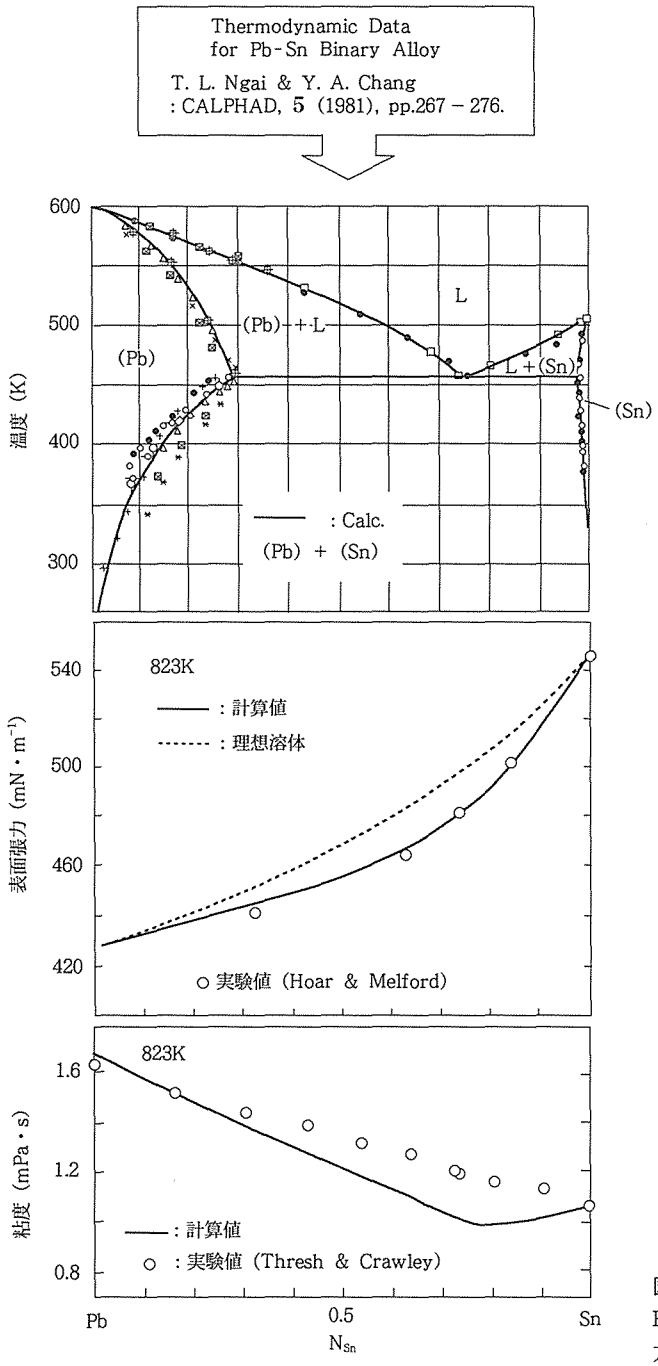

図3　熱力学データから算出したPb-Sn系の平衡状態図，表面張力，粘度[1,6]

性値を有する組成範囲を予測できる．現時点では，状態図および表面張力に関しては計算結果の信頼性は実用的に耐えうるレベルにあるが，粘度に関しては，計算モデルによって結果の差，特に濃度依存性の傾向が異なるため，最適なモデルが必ずしも確定できない状態にある．次に示す

例は熱力学データベースを利用し，物質移動の解析を行うために開発されたソフトウエアを利用した素材プロセスの計算である．

2. 6　熱力学データベースを利用した反応炉設計・解析

(1) 熱力学データベースを利用する相平衡計算用のソフトウエアのひとつであるChemSageにはオプションとしてReactorモジュールが組み込まれている[15]．このモジュールを利用すると，例えば，アーク炉の下部にエネルギーを投入してSiO_2を炭素で還元し，Siを得るというプロセスを考えた場合のシミュレーションを試みることができる．図4にその例を示す．この場合，炉を4分割し，各分割部内で平衡状態に達しているという条件が適用されている．ただし，ひとつの分割部から別の分割部に各成分が移動する際の割合を示す分配係数というパラメータの値の設定が必要であり，このパラメータの設定には実験的あるいは経験上の情報が必要となる点が問題である．

(2) 最近RobertsonはMETSIMというソフトウエアを利用して，溶鋼－溶融スラグ－気相間の各種不純物成分の3相間の移動現象を熱力学データを利用して計算している[16]．計算の基本的原理は彼が以前に提案したモデルとほぼ同じものであり，各相の界面では平衡状態が成り立ち，バルクと界面の濃度差がDriving Forceとなって物質移動が生じる．界面での各成分の反応平衡を考慮する際，活量係数を通じて各成分間の相互作用を考慮できるため，多成分系の競合反応を複雑な経路を伴う反応器に対して計算できる利点を有している．かなり複雑な複合プロセスに対

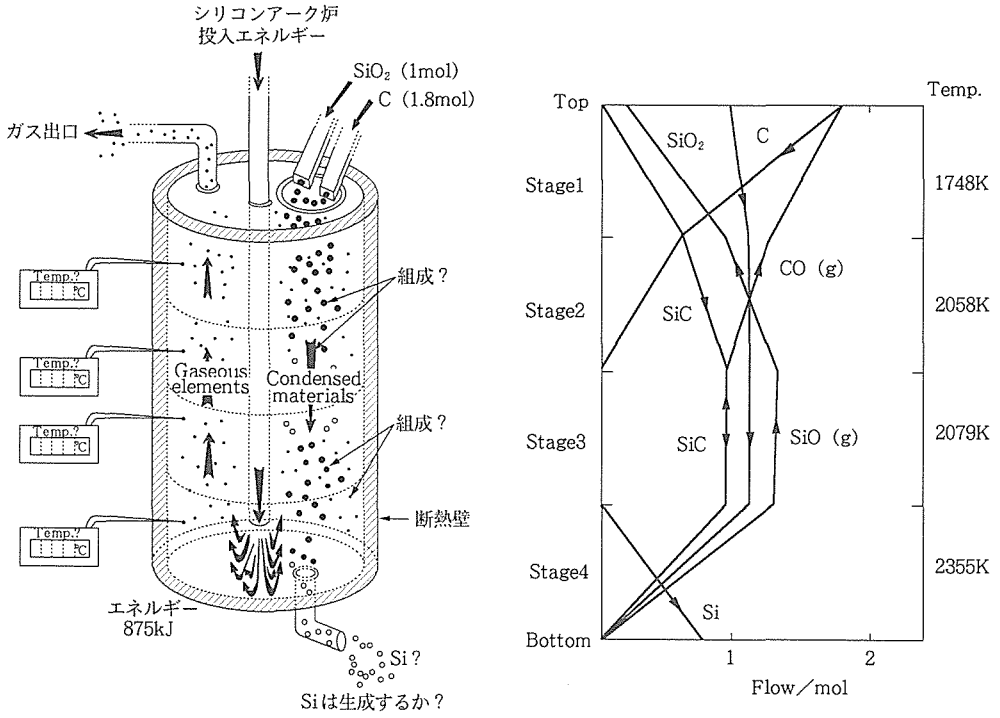

図4　アーク炉を用いたSiO_2の炭素還元に対するChemSageのReactorモジュールによる計算結果[15]

しても適用の可能性を有しており，今後熱力学データベースの応用分野のひとつとして注目すべき取り組みのひとつと考えられる．

2. 7　合金内の拡散現象を取り扱うソフトウエア

最後の例として，素材プロセス関係ではないが，材料設計を行う際に必要となる拡散現象を解析するためのDICTRAと呼ばれる拡散律速相変態解析ソフトウエアがスエーデン王立工科大学のÅgrenによって開発されている[17]．熱力学データベースとその応用に関するCALPHADという国際会議でも大きな話題となっている．

3.　今後期待すべき素材プロセスデータベースについてのいくつかの提言

さて，前節で述べた最近の素材プロセス関係のデータベースおよびその応用例に基づいて，現状を整理するとともに，今後さらに発展すべきと考えられる素材プロセスデータベースについていくつかの提案を行いたいと思う．まず，問題点を明確にするために素材プロセスデータベースの未来像を整理すると様々なものが考えられるが，ここでは「熱力学的相互作用を考慮した相平衡ならびに競合反応を取り扱うことができ，また熱および物質移動現象をすべて考慮したシミュレーションを行える計算ソフトウエアとそのためのデータ供給源としての熱力学量および物性値データベース」というシステムをひとつの理想像と掲げることにする．これに対するデータベースの現状を整理すると，

1）現状の熱力学データベース，物性値データベースは純物質を中心として豊富な情報量を持ち，また情報のやり取りもパーソナルコンピュータの発展とともに充実しつつある．しかしながら，現状のデータベースは過去の実験値を蓄積した状況にあるため，物質の種類によりデータの蓄積量，推奨値の信頼性に偏りがある[1,6]．例えば，鉄合金や銅合金などの特定の物質・材料の限られた濃度および温度領域に対するデータは豊富で推奨値の信頼性も高いが，今後注目されるであろうと考えられる物質・材料に対するデータは必ずしも揃っておらず，利用者が満足できる状態にはない．

2）ただし，熱力学データベースに関しては基本的な熱力学量を基にして，応用計算ソフトウエアの開発とともに各種複雑な相平衡計算や，Robertsonの取り扱い[16]のように熱力学量を基にして移動現象の検討を行える状況にあるなど，材料開発を目的にした場合，実用上役に立つ利用法が展開されつつある．しかし，素材プロセス設計や解析に対しては，プロセス計算のために輸送係数や密度や表面張力などの物理量に関するデータベースが欠かせないが，この種のデータベースは現状では生データの保管とその掲示が主な機能となっている．また多成分系溶体に対する物性値のデータ不足が大きな問題である．

3）熱および物質移動に関する計算プログラムに関しては3次元熱流体計算が行える各種プログラムが開発され，またスーパーコンピュータの開発とともに計算速度面での改良も行われつつある[18),19),20)]．

これより，今後の課題として，次のA）～C）が考えられる．

A）素材プロセスデータベースとして，熱力学データベースのさらなる充実（特に，系統的なデータの蓄積と溶体に関する熱力学量の整備）と物性値データベースの拡張（特に，多成分系溶

体に対するデータの蓄積）が必要である．

B) また，熱力学的相互作用を考慮した多成分系多相間の競合反応を加味した熱流体移動現象計算ソフトウエアの開発も並行して行われるべきであろう．この分野の現状を知るには文献[1-3),1-7)]がたいへん参考になる．

C) さらに，これらの各種データベースと各種計算ソフトウエアの連携を検討する活動がなければ，将来各計算システムでき上がっても，それらを統合管理することができず役に立たなくなるかもしれない．

上記課題の中でデータベース構築に限れば，当面取り組むべき具体的作業は次の（1），（2）ような内容が考えられる．

（1）当然のことであるが，1）実験値の蓄積，さらに2）データの形式，保存方法および提供方法の標準化に関する検討，3）データの信頼性の表示に関する検討が不可欠である．情報通信工学の将来性にばかり気をとられて，データベース構築のための最も基礎事項を忘れてはならない．実験データの供給源の定常的確保と精度の高い実験値の地道な蓄積こそが理想的なデータベース構築の最重要点である．特に現状のデータベースが過去の実測値をもとにしていることによるデータの分布状況の偏りを調査し，系統的測定を行うための環境整備（測定機関，測定装置，測定者の定常的確保など）が必要である．系統的な実測値の蓄積は誠に地道な作業であるが，これに対する理解がなくてはデータベースのさらなる充実は不可能であろう．上記2）のデータの形式の標準化については熱力学データに対して新たな国際的な活動も始まり，文献[21)]にその詳細が記載されている．

（2）熱力学データベースにおいては，データの蓄積，推奨値の評価作業とともに各種溶体に対する最適な熱力学モデル（溶体の熱力学量の濃度および温度依存性を表わすモデル）の提案ならびに検討が盛んに行われており，熱力学データベース発展の一助を担っていると考えられる．素材プロセス解析に欠かせない物性値データベースでは特に溶体の物性値の蓄積が重要課題であると考えられるため，熱力学データベースの場合と同様に，過去に多数提案されている各種物性値の推算モデルを新たな提案も含めて総整理を行い，各種物性値に対するモデルの適用性（適用限界，信頼性など）に関する情報のデータベースが新たに構築される動きがあってもよいと考えられる．前述の熱力学データベースを基にした表面張力の計算についての著者らの取り扱いもひとつの方法として検討されることを望んでいる．その後，現状のデータの保管と提供を主目的とする物性値データベースに多成分系における各種物性値の濃度依存性や温度依存性を推算できる機能の付加が行われることが望ましいと考えられる．

4. おわりに

最近の傾向として，物性値データベースが万能であることを期待するあまり，要求通りのデータが提供されないと，データベース全般に対する不満や不安を強調する意見の出されることがある．しかしながら，現状の物性値データベースは発展途上であり，特に本文でも述べたが，必ずしも系統的に蓄積されたわけではない過去の実験値に基づいて現状のデータベースが構築されていることに注意すべきである．物性値データベースに関心のある方々が，利用を通じてデータベースの理解を深め，協力的にデータの蓄積，拡張，更新を行いながらデータベースの構築を進

めていくのが，データベース構築の理想像かもしれない．インターネットは当面その作業を援助するために利用されることも考慮されるべきであろう．本稿では内容が抽象的になることを避け，具体的記述をできるかぎり行いたいと考えたため著者による独断的なデータベース利用例の選択ならびに提案になったことをお許しいただきたい．物性値データベースの重要性は今後さらに高まることは十分に考えられ，本稿がデータベースに関心ある方々の議論の叩き台となれば幸いである．

参考文献

1) 熱力学データベースについては次の1. 1)～1. 6)の文献に各種データベースの概略が紹介されている．
1. 1) 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」(1994)
1. 2)「新熱測定の進歩」日本熱測定学会編集 (1990)
1. 3) C.W. Bale and G.A. Iron : Proc. 2nd Intern. Symp. on Computer Software in Chemical and Extractive Metallurgy, Quebec, (1993 August).
1. 4) C.W. Bale and G. Eriksson : Can. Metall., **29** (1990), pp.105 − 132.
1. 5) 日本金属学会シンポジウム予稿集「材料化学におけるデータベース利用の現状と問題点」, (1993)
1. 6) 田中敏宏，飯田孝道：日本金属学会会報，**32** (1993), pp.535 − 542.
1. 7) Proc. Intern. Conf. on Computer-assisted Materials Design and Process Simulation, (1993), Tokyo, ISIJ.
2) W. Yamada, T. Matsumiya, S. Fukumoto, S. Tanaka and H. Takeuchi : Proc. Intern. Conf. on Computer-assisted Materials Design and Process Simulation, (1993), Tokyo, ISIJ, pp.123-128.
3) 松宮徹：日本金属学会シンポジウム「知的材料設計」予稿，(1993), pp.29 − 32.
4) 横川晴美：新熱測定の進歩，Vol.1，(1990), 日本熱測定学会，pp.9 − 22.
5) 横川晴美：化学工学，**54** (1990), No.10.
6) P.J. Spencer and K. Hack : Swiss Chem., **12** (1990), pp.61 − 66.
7) H.A. Friedrichs and L.W. Ronkow : Steel Research, **66** (1995), pp.110 − 112.
8) 山村力：日本金属学会シンポジウム「材料化学におけるデータベース利用の現状と問題点」予稿，(1993), pp.10 − 13.
9) T. Tanaka, K. Hack, T. Iida and S. Hara : Z. Metallkunde, **87** (1996), pp.380 − 389.
10) J.A.V. Butler : Proc. Roy. Soc., **A135** (1932), pp.348 − 375.
11) R. Speiser, D.R. Poirier and K. S. Yeum : Scripta Metall., **21** (1987), pp.687 − 692.
12) K.S. Yeum, R. Speiser and D.R. Poirier : Metall. Trans. B, **20B**, (1989), pp.693 − 703.
13) 門間改三，須藤一：日本金属学会誌，**24** (1960), pp.117 − 121.
14) 門間改三，須藤一：日本金属学会誌，**25** (1961), pp.65 − 68.
15) G. Eriksson and K. Hack : Metall. Trans. B., **21B** (1990), pp.1013 − 1023.
16) D. G. C. Robertson : TMS EPD Congress, (1995), pp.347 − 361.
17) J. Ågren: ISIJ International, **32** (1992), pp.291 − 296.
18) W.J. カウフマン，L.L.スマール（早野龍五，高橋忠幸訳）：「スーパーコンピュータと科学」，(1994), 日経サイエンス社
19) 立花隆：「電脳進化論」，(1993), 朝日新聞社
20) A.T. Dinsdale ed. : "Proceedings of Ringberg Workshop on Unary Data", Calphad, 19 (1995), pp.433 − 571.

（たなか・としひろ，はら・しげた／大阪大学工学部材料開発工学科）