## 第1章 はじめに

この章ではこのユーザーマニュアルをどのように使うかを説明しま す。CHD for Windows システムの概略を次の順番で説明します。

- 1. CHDで何ができるか?
- 2. コマンド
- 3. メニュ
- 4. どのようにこのマニュアルを使うか

### 1.1 CHD for Windowsで何ができるか?

このプログラムは化学ポテンシャル図を構築するものです。化学ポテ ンシャル図には次のような図が含まれます。

- 1) プール部線図のような従来図
- 2) 一般化された化学ポテンシャル図
- 化学ポテンシャル図の詳細な説明は第2章で行われます。

このような線図を描画するためには、次の手順が必要となります;

1) MALTデータベースから熱力学データを検索するか、ファイルから 熱力学データを読み込む;

- 2) 必要ならば、化学系の指定(化合物選択)を変更する;
- 3) 図のタイプ、座標を選定し必要ならば化学ポテンシャル固定を行う;
- 4) 計算を実行して、図を構築する

図を操作するために次の機能があります;

- 1) ディスプレーパネル中の図の位置を変更する;
- 2) 図中の1点にタッチして、熱力学情報を知る;
- 3) 手でマウスをクリックしながら、連続した線を引く;
- 4) 図の位置、テキスト文字の位置の変更、図の四角形の変形;
- 5) 縮小あるいは拡大;
- 6) 3 次元図の回転;
- 7) 図の断面を取る;
- 8) 図中の色あるいはフォントを変更する。

図を他のソフトあるいはハードウェアに転送するためには、次の方法 を用いることができます;

ビットマップ、JPEG、メタファイルとして図をファイルに保存する;
 図をメタファイルとしてクリップボードにコピーする

### 1.2 コマンド

CHD for Windowsのコマンドはメニュの一つを選択することによって 実行されます。典型的なコマンドを以下に示し、メニュとの関連を示し ます。

ファイルからのデータ読み込み("ファイル"メニュ)

化学系の指定	("プロジェクト/化学系" メニュ)
図タイプの選定	("プロジェクト/図の選定" メニュ)
計算	("実行/ 計算" メニュ)

図のファイルへの保存	("ファイル/図のファイルへの保存" メニュ)
図のクリップボードへのコピー	("編集/図のクリップボードへのコピー"メニュ)

図の操作	("図" メニュ)
図の表示モード	("図 / 図の表示モード" メニュ)

### 1.3 メニュ

CHD メニュは次のように構成されています。

7r1N		表示
ファイルを開く	図のクリップボー	プロジェクト現状
再び開く	ト、ヘのコヒ。ー	化合物リスト
MALTダイレクト	表のクリップボー	ク゛ラフインスへ゜クタ
デフォルトファイルを開く	ト゛ へのコヒ゜ ー	化学ポテンシャル表
図をファイルに保存	リストのクリップ。ホー	ホ <sup>°</sup> イントリスト
スクリーンの保存	► ~03t -	日本語(英語)表示
フ゜リンタセットアッフ゜		メッセーシ゛用フォント
印刷		ツールバー 図操作ツールバー
閉じる		表リストツールバー
		拡大縮小
		図表示モトリールハー
		ログリストツールバー
		文字を追加する



## 1.4 如何にこのマニュアルを使うか

CHD for Windows は、一般化された化学ポテンシャル図を構築する機 能を提供します。

このマニュアルでは、ユーザーが問題なく次のことができることを前 提としています

- 1. Windowsを開始するのに十分なWindowsと関連するソフトの知識を もっていること
- 2. 2つ以上の言語でコンピュータプログラムを書く能力を持っている こと
- 3. ユーザー自身の材料問題を熱力学問題に変換するのに十分な熱力学 に関する知識を持っていること

とはいえ、第3章では、熱力学とパソコンの初心者用の説明が用意されています。

このマニュアルは次の章より成り立っています。

### 第1章:はじめに

### 第2章:一般化された化学ポテンシャル図

このCHD for Windowsを使うためには、 材料熱力学を適切に理解して いることが重要となります。この章では一般化された化学ポテンシャ ル図の簡単な説明が行われます。一般化された化学ポテンシャル図の 全体像を知るためには次の解説を読むことが推奨されます。

次の文献では一般化された化学ポテンシャル図の詳細な解説が与えら れています。

1) H. Yokokawa, "Generalized Chemical Potential Diagram and its Applications to Chemical Reactions at Interfaces between Dissimilar Materials," *J. Phase Equilibria.* 20(3), 258-287 (1999).

2) 横川晴美, "一般化された化学ポテンシャル図の基礎と応用"まてり あ(金属学会誌) 35, 1025-1030, 1133-1139, 1250-1255, 1345-1351 (1996).

### 第3章: CHD for Windowsを動かしてみよう

この章ではCHD for Windowsを使う際の最も基本的な事項を必要な順 序で述べます。まず最初にMALT for Windowsのマニュアル第3章のイ ンストラクションに従ってMALT for Windowsを起動して下さい。その 後で、CHD for Windowsに触れ、種々の異なる線図を描いてみて下さい。 一般化された化学ポテンシャル図を身をもって体験していただければ 幸いです。

### **第4章: CHD for Windows**の機能を活用するために

第3章では説明できなかったCHD for Windows のメニュと機能が詳細 に説明されます。

# 第2章 一般化された

# 化学ポテンシャル図

この章では一般化された化学ポテンシャル図について次の事項が説明 されます。

- 1) 従来型 対 一般化された化学ポテンシャル図
- 2) 化学ポテンシャル図の特徴
- 3) 更なる一般化のためのアルゴリズム
- 4) 一般化された化学ポテンシャル図の応用

### 2.1 従来型 対 一般化された化学ポテンシャル図

### 2.1.1 従来型化学ポテンシャル図

従来型の化学ポテンシャル図は、まずレドックス元素を選択し、その 元素の各化合物の安定領域を環境の化学的状況を表す化学ポテンシャ ルの関数として表示する一種の安定線図です。図1には800Kでの Fe-O-S系の化学ポテンシャル図を示してあります。このような図を表 示するための基本的な化学式は次式で与えられます。

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + S_2 + 2.5O_2$$
 [2.1]

この基本式の左辺は常に選定したレドックス元素の化合物のひとつであり、右辺はレドックス元素の別の化合物と座標に採用されている化学種とからなります。この式から、FeSO4とFe2O3の二相共存関係がS2とO2との反応として与えられることになります。これより化学ポテンシャル図の相境界を表現する次の関係が得られます。

$$2\mu^{\circ}(\text{FeSO}_4) = \mu^{\circ}(\text{Fe}_2\text{O}_3) + \mu(\text{S}_2) + 2.5\mu(\text{O}_2)$$
[2.2]



図 2.1 800KにおけるFe-O-S系の従来 型化学ポテンシャル図

 $\mu(S_2) と \mu(O_2)$ の係数1と2.5が化学ポテンシャル図の相境界線の傾きを与えています。

従来型の化学ポテンシャル図は次のような特徴をもっています。

- 1) どのような場合でも、レドックス元素を決めなければならない。
- 2) 座標は、化学的環境を表す化学ポテンシャル値の中から選定する。例えば、log {p(O<sub>2</sub>)/atm}, log {p(S<sub>2</sub>)/atm}, log {p(CO<sub>2</sub>)/atm}, log {p(Na)/atm} などが用いられる。

多くの場合、座標変数は適当な実験的方法で制御できるのが普通です。 このことはこの線図を安定線図あるいは安定域線図として価値あるも のにしています。これによって、種々の化学的環境下にある材料の熱 力学的安定性を理解できるようになります。

他方で、従来型の化学ポテンシャル図には次のようないくつかの欠点 もあります。

 レドックス元素としていくつかの候補がある時に、適切な元素をひ とつだけ選ぶのが難しいことがあります。このことは従来型の化学 ポテンシャル図を合金あるいは複合酸化物を含む系に適用するの を困難にしてきました。

- 2) 同様な理由で、多元系に拡張するのが難しかったと言えましょう。 もし適切な環境関連座標を選ぶことができれば、安定線図を多元系 に拡張することができますが、実際の材料系で適切な座標を選ぶこ とは難しいのが実情です。
- 3) 異なる材料間の界面安定性も、二つ以上の元素を同時に考慮するこ とができないという理由で調べることができませんでした。

#### 2.1.2 一般化

上で述べた欠点は皆レドックス元素の選定と環境変数に対応する座標 の選定に源を発しています。

この欠点を克服するためには、化学ポテンシャル図を構築するのにも っと一般化された基本式を用いる必要があります。次の関係式がこの ような基本式となります。

$$2La + 2 Zr + 7O = La_2 Zr_2 O_7$$
  
2\mu(La)+2\mu(Zr)+7\mu(O)=\Delta\_f G^{\mega}(La\_2 Zr\_2 O\_7) [2.3]

ここでは、La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の生成ギブズエネルギー変化が元素 La, Zr, Oの化 学ポテンシャルと関係づけられています。

厳密にいえば、上の式は、元素化学ポテンシャルの基準状態について 補正すべきです。JANAF熱化学表で採用されている規約においては、 基準状態は各温度で選定されます。このような場合、上の式は次のよ うに表現されます。

 $2\{\mu(La)-\mu^{o}(La)\}+2\{\mu(Zr)-\mu^{o}(Zr)\}+7\{\mu(O)-\mu^{o}(O)\}=\Delta_{f}G^{o}(La_{2}Zr_{2}O_{7})$ 

ここに μ<sup>(La)</sup> はある温度における基準状態での化学ポテンシャル値 です。Barin-Knackのデータ集で採用されている別の規約では基準状態 は298.15 Kだけで定義されています。この場合、

 $2\{\mu(La)-\mu^{0}_{La}\}+2\{\mu(Zr)-\mu^{0}_{Zr}\}+7\{\mu(O)-\mu^{0}_{O}\}=\Delta_{f}^{2}G^{0}(La_{2}Zr_{2}O_{7})$ 

ここに  $\mu_{La}$  は298.15 K でのLa の基準化学ポテンシャル値であり  $\Delta_f$ 'G°(La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) は基準温度に対するギブズエネルギー変化です。



図 2.2 1273 K *p*(O<sub>2</sub>) = 1 気圧におけるLa-Co-Zr-O 系の一般 化された化学ポテンシャル図

式[2.3]では、基準状態として  $\mu_{La}=\mu_{Zr}=\mu_{0}=0.0$  および  $G^{\circ}=\Delta_{f}G^{\circ}$ を採用 しています。この式[2.3]は  $\mu(La)-\mu(Co)-\mu(Zr)-\mu(O)$  四次元空間におけ る線形方程式になっています。  $p(O_{2}) = 1$  atmの条件下における相関系 を考える場合には、上の式には $\mu(La)-\mu(Co)-\mu(Zr)$  空間における二つの 変数が含まれています。幾何学的には、図2.2に示すようにこの式は、  $\mu(La)-\mu(Co)-\mu(Zr)$  空間における勾配が (2,0,2) の平面を表しています。 別の化学量論係数をもつ化合物 LaCoO<sub>3</sub>を考えると、この相は異なる勾 配をもつ平面に対応するので、この二相は共通の稜を持つことになり ます。更に、式[2.3]中の $G^{\circ}$ が平面の原点(元素の基準状態)からの距 離を決めています。このように、化合物の熱力学的性質がすべて平面 の幾何学的性質として表れています。式 [2.3] を化学ポテンシャル図描 画上での基礎式として用いることで、一般化された化学ポテンシャルを指 定することなく構築できます。

表2.1 従来型と一般化された化学ポテンシャル図の比較

化学ポテ	ンシャル図
従来型	一般化
レドックス元素を一つ指定	金属・非金属を自由に選択
環境を代表する化学ポテンシ ャルの関数として表示 ( <i>pH</i> , log <i>p</i> (O <sub>2</sub> ) etc)	固体内部の元素の状態を記述す るどのような化学ポテンシャル の関数として表示
合金あるいは複合酸化物を取 り扱うのが困難	(μ(M)/ <i>RT</i> ) 化学反応と拡散を同時に考察可 能 固気、固々界面

図2.2に示されているように、3相共存状態は3平面が形作る角で表されます。この角は化学ポテンシャル空間での一点を表しているので、 ギブズの相律から予想されるように他の熱力学的関数が一意的に定まることになります。

全ての安定化合物は負の勾配をもつ平面より構成される多面体を形作 ります。つまり、この多面体は負の無限大方向に開いた構造になって います。このことは、化学両論係数が必ず正であることに対応してい ます。

表 2.1 に従来型と一般化された化学ポテンシャル図について比較して います。

レドックス元素を選ぶ必要がないので、二つの元素を等価に取り扱う ことが可能となります。この一般化は二材料間での界面安定性を検討 することを可能にしました。図 2.2 では、LaCoO<sub>3</sub> と ZrO<sub>2</sub> の化学的安 定性が、La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と CoO の生成に対して不安定であることを示してい ます。これは次の反応に対応しています。

$$LaCoO_3 + ZrO_2 = 0.5 La_2Zr_2O_7 + CO + 0.25 O_2(g)$$
 [2.4]

この反応のギブズエネルギー変化は1273 Kで負になることが認められます。



図2.3 LaCoO<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>の界面反応における反応拡散経路

固体が関与する反応においては、拡散が重要な役割を演じます。気相 反応とは違って、均質反応は固々反応では進行しません。拡散の駆動 力は化学ポテンシャル差として与えられるため、反応拡散経路は化学 ポテンシャル図上で適切に表現することができます。換言すれば、一 般化された化学ポテンシャル図の座標が拡散に関与する固体材料中の 熱力学的状態を良く記述することができることになります。この意味 で、一般化された化学ポテンシャル図は物質の安定性ばかりでなく、 拡散の駆動力とその結果として生じる反応拡散経路をも与えることに なります。例えば、LaCoO<sub>3</sub>と $ZrO_2$ の反応は図 2.3 に示した拡散を通じ て進行します。反応生成物 CoO と La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は層状に配列する分布状 態を生成し、その結果、次のような順番の配列LaCoO<sub>3</sub>/CoO/ La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/ZrO<sub>2</sub>が形成します。キーポイントは、CoOがLaCoO<sub>3</sub>の次に 生成し、La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>とZrO<sub>2</sub>の間ではないという点です。反応域全域でほ ぼ酸素ポテンシャルが一定になっているので、この順番は化学ポテン シャルからみて順当です。すなわち、Coの化学ポテンシャルが CoO 中 で最大となっています。このことは、コバルトイオンが移動してCoO を形成することは無いことを示しています。その代わり、LaCoO3中の Laイオンが CoO 相を越えて拡散し新たな CoO が LaCoO<sub>3</sub> と CoO の界 面で形成されることになります。このような場合、LaイオンはLaの化 学ポテンシャル勾配にそって拡散します。CoO 相が生成するときに、 コバルトイオンの原子価が変化し、LaCoO3とCoOの界面近傍で酸素が 発生することになります。他方、ZrイオンはLa<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>相中を拡散しま す。La とCo イオンは CoO と La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> との界面で出会うことになりま す。



図2.4 A-B-C系のタイプ1型図 (a) 3 次元モル空間, A<sub>1-x</sub>B<sub>1-y</sub>C<sub>x+y</sub>. 化 合物ABとACは原点を通り、化学量論係数に対応する勾配をもつ平 面で表現される。(b) 組成線図 (c) 3 次元化学ポテンシャル線図(d) 化 学ポテンシャル差型の変数を用いた 2 次元化学ポテンシャル図。

固々界面反応に関連した拡散についての上記の特徴は図 2.2 に示され ているように化学ポテンシャル図上の反応拡散経路として表現されま す。これは、一般化された化学ポテンシャル図の特徴の一つです。

## 2.2 一般化された化学ポテンシャル図の特徴

一般化は種々の側面で実現されています。

従来型の化学ポテンシャル図を化学ポテンシャル空間内の多面体から作成することができます。例えば、図 2.1 は一般化された化学ポテン



図2.5. A-B-C系のタイプ2型線図 (a) モル空間とAB<sub>n</sub>C<sub>m</sub>. としての系 の表現 (b) AB<sub>n</sub>C<sub>m</sub> 中のnとmを座標として採用した組成線図 (c) 3 次元化学ポテンシャル図 (d) 化学ポテンシャルを座標にもちいた2 次元化学ポテンシャル図

シャル図と同じ手順で構築されています。図2.1で、熱力学的に達成不可能な領域は灰色で表現されています。この領域の中では、どのような硫黄-酸素化合物は熱力学的に不安定でありSとSO3に分解します。 一般化された図の観点からみると、このことは凸多面体の表面上のみが熱力学的に意味のある状態であることを示しています。換言すれば、 多面体より上の空間は熱力学的には不安定であることを示します。この領域が図2.1で灰色に表示されています。

### 2.2.1 2次元化学ポテンシャル図の3タイプ

2次元化学ポテンシャル線図を構築するためには二つの化学ポテン シャル図を座標として選択しなければなりません。これは二つの座標 で定義される平面への多面体の投影です。ここで、多面体が凸である ために一つの問題が生じます。つまり、ときには、投影された相関係



図 2.6 A-B-C系のタイプ3型線図 (a) A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>C<sub>n</sub> で代表される系のモル 空間 (b) A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>C<sub>n</sub> 系の組成線図 (c) 3次元化学ポテンシャル空間 (d) 元素の化学ポテンシャルと化学ポテンシャル差を座標とした2次元 線図

が座標平面上に2重にだぶってしまうことです。このオーバーラップ を避けるのにいくつかの方法があります。3次元系では次の線図を選 ぶことができます。

(1) タイプ1は、図 2.4 に示されているように、3構成元素が等価に取り扱われるべき3元系に対するものです。モル空間では、この系はA<sub>1-x</sub>B<sub>1-y</sub>C<sub>x+y</sub>として表現されます。組成線図では、3角線図がこの系を表現するのに用いられます。これは、3元系合金あるいは3元系酸化物系に対して用いられます。2次元化学ポテンシャル図としては二つの化学ポテンシャル差 µ(A)-µ(B)と µ(C)-µ(B) が座標として用いられます。この化学ポテンシャル差の使用が2次元面に相関係を表現することのキーポイントとなります。元素化学ポテンシャル

の和 μ(A)+μ(B) は、相関係が常に重なってオーバーラップしてしま うので座標としては適していないことになります。

- (2) タイプ2は元素 A と元素 B と C とを別に取り扱う必要のある3元 系のためです。たとえば、A が金属で B と C が非金属であるよう な系です。2次元線図として、二つの化学ポテンシャルµ(B)とµ(C) を座標として用います。µ(A)は座標として用いていないので、従来 型の化学ポテンシャル図と同じになります。
- (3) タイプ3は元素 A と B と元素 C が違う場合の3元系に対したものです。例えば、A と B が金属元素で C が非金属元素の場合です。 2次元線図として、化学ポテンシャル差, μ(A)- μ(B), と元素化学ポテンシャルμ(C)が座標として用いられます。

いずれの場合でも、3次元化学ポテンシャル図が3元系の相平衡を何 の処理も必要とせずに示すことができます。この意味で、3次元化学 ポテンシャル図の一般性は極めて高いと言えます。

図の2.4 から2.6は、ABC1.abs, ABC2.abs, and ABC3.abs として保存して あるテストデータを用いて構築しました。詳しくはメニュウ"ファイ ル"と図4.4を参照のこと。

### 2.2.3 2 次元化学ポテンシャル図のいくつかの特徴

ー般化された化学ポテンシャル図の幾何学的特徴を図の 2.7 と 2.8 に 示されている La-V-O 系および Sr-V-O 系とタイプ3の2次元化学ポテ ンシャル図を用いて説明します。

- La-V-O系の相関係は log [p(O<sub>2</sub>)/atm] と log [a(V)/a(La)] を座標とする2次元化学ポテンシャル図に示すことができます。
- 2) V-O2元系の相関係は図の上部に、La-O2元系は下部に表示されます。これらの系の相境界は垂直な線で表現される。La-V2元系は図の左側に示されています。ただし、ここではLa-V金属間化合物は熱力学データがないために表示されていません。La-V系の相境界は水平線で表されます。
- 3) 3元化合物は図の中央に現れます。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>擬2元系では3元化 合物は平行に出現します。この時の3元化合物間の境界線の勾配は



図 2.7 La-V-O系の1273Kでのlog [*p*(O<sub>2</sub>)/atm] と log [*a*(V)/*a*(La)]を 座標に用いた2次元化学ポテンシャル図



図 2.8 Sr-V-O系の1273Kでのlog [*p*(O<sub>2</sub>)/atm] と log [*a*(V)/*a*(Sr)]を座 標に用いた2次元化学ポテンシャル図

-1/2となります。同様に、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 擬 2 元系ではLaVO<sub>3</sub> が勾配ゼロの境界線をもつことになります。

- 一般的には、二つの隣接する二相の境界線勾配はこれらの相の化学 量論数によって決まります。
- 5) 擬2元系に所属する化合物は勾配が同じ境界線をもつ平行する領 域として表れます。例えば次の化合物は同じ2元系に属していま す。

 $La_2O_3/LaVO_3/V_2O_3 (\boxtimes 2.7)$  $La_2O_3/La_3VO_7/La_{1.42}V_{0.58}O_{3.5}/V_2O_5 (\boxtimes 2.7)$  SrO/Sr<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>/SrVO<sub>3</sub> (図 2.8)

SrO/Sr<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Sr<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/SrV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (図 2.8)

このことは、擬2元系で同じ原子価が実現していなくても、同じよ うに表れます。例えば、

 $VO/SrVO_3/Sr_3V_2O_8/SrO_2$  ( $\boxtimes$  2.8)

化学量論数からみるとこれらの化合物はVO-SrO<sub>2</sub> サブシステムに 属し、ヴァナジウムの原子価が2から6まで変化するものの平行 に表れます。

6) 平行な一連の化合物がとぎれるということは、擬2元系内の一化合物が3元系に属する別の化合物に分解することを意味しています。 例えば、次の反応

 $SrVO_3 + VO_2 = Sr_2V_2O_7 + V_2O_3$  [2.5] では、ヴァナジウムの4価が不均化して3価酸化物と5価複合酸化物になります。

二相境界線は他の境界線と出会い、3相共存点を構成することになり ます。

#### 2.2.4 多元系への拡張

線図を構築するための基本式 [2.3]を採用することによって、多元系への拡張がより簡便に行えるようになりました。

3次元化学ポテンシャル空間に代えて、n次元化学系に対してn次元 化学ポテンシャル空間を作ることができます。このような空間では、 n相が共存することで空間内の1点に対応するように全元素の化学ポ テンシャルがユニークに決まります。(n-1)相が共存する場合は 線に対応します。換言すれば、どのような化合物でも空間内の超平面 として表されることになります。

線図内にこのような相関係を表現するには、特別な手段を講じて次元 を減らすことが必要となります。例えば、選定した化学ポテンシャル を固定する、断面を作る、図のある部分を透明にするなどが必要とな ります。

### 化学ポテンシャルの固定



図 2.9 多元系の化学ポテンシャル図。1273 K および*p*(O<sub>2</sub>) = 1 気圧の条 件下でのLa-Zr-Co-O 系

系がn (>3) 次元から構成されている時、(n-3)コの化学ポテンシャルを 固定すれば、化学ポテンシャル図を構築することができます。

図 2.9 は1273 Kにおける La-Zr-Co-O 系の化学ポテンシャル図を示しま す。次元数は4なので、化学ポテンシャルをひとつ固定すれば、化学 ポテンシャル図を構築できます。図 2.9 では、酸素分圧が1気圧に固 定されています。座標として、3元素化学ポテンシャルが採用されて います。この図の幾何学的特徴は3元系の3次元多面体線図の特徴と 基本的に同じです。例えば、元素の代わりに2元酸化物が、対応する 軸に直角な面として表されます。すなわち、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CoO が  $\mu$ (La),  $\mu$ (Zr),  $\mu$ (Co) の軸に対して直角となります。複合酸化物は同様に2元酸 化物の間に表れます。

この図は、 $p(O_2) = 1$ 気圧での3角組成線図と比較するべきものでしょう。擬3元セラミックス系においては、相関係は化学反応および相挙動を理解する上で基本的な基礎を提供するものです。同様に、図2.9のような化学ポテンシャル図はセラミック材料の化学反応に対する基礎を提供します。特に図2.9は式[2.4]に与えられているように、LaCoO<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>が反応してLa<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>とCoOを生成することを示しています。



図2.10 多元系の化学ポテンシャル図。1273Kおよび*a*(ZrO<sub>2</sub>) = 1 の条件下でのLa-Zr-Co-O系(b)を1273KでのLa-Co-O系と比較 してある。

固定すべき化学ポテンシャルの選定は任意です。したがって有用な熱 力学的情報を抽出するためには化学ポテンシャルの適切な選定が重要 となります。図 2.10 では二つの 3 次元多面体線図を比較しています。 (a)は1273 Kでの La-Co-O 系であり、(b)は1273 Kで  $a(\text{ZrO}_2)=1$ の条件下 でのLa-Zr-Co-O 系です。ジルコニウム酸化物が固定に用いられている ので、他の三つの元素化学ポテンシャルを用いるのが自然です。これ により、二つの図を比較することができます。 $a(\text{ZrO}_2)=1$ の条件はジル コニウム酸化物が常に過剰に存在することを意味しています。このよ うな条件では、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はもはや安定ではなく、ZrO<sub>2</sub>と反応し La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> を形成します。ZrO<sub>2</sub>の他に La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>が存在することは La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分の 活量が下がることを意味します。図 2.10では、La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の安定多角形 が表れ、La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> と La<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>O<sub>10</sub>の安定多角形を切り落としてします。こ れらの化合物はZrO<sub>2</sub>と反応して分解することを意味しています。

$$La_{2}CoO_{4} + 2ZrO_{2} = La_{2}Zr_{2}O_{7} + CoO$$
[2.6]
$$La_{2}CoO_{4} + 4ZrO_{7} = 2La_{7}Zr_{7}O_{7} + 2CaO_{7} + 0.5O_{7}(a)$$
[2.7]

 $La_4Co_3O_{10} + 4ZrO_2 = 2La_2Zr_2O_7 + 3CoO + 0.5 O_2(g)$  [2.7]

LaCoO<sub>3</sub>の安定域は、La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の存在によってその領域は狭まれるもの の、その一部は残ることになります。このことは、LaCoO<sub>3</sub> と ZrO<sub>2</sub> か らLa<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と CoO が生成する反応は酸素分圧に支配されること、高酸 素分圧領域でのみLaCoO<sub>3</sub> はZrO<sub>2</sub>.との反応に対して安定であることを 示しています。



図 2.11 多元系に対する 3 次元化学ポテンシャル図。923 Kにおける Li-Fe-C-O 系。炭素とLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の安定多面体を透明にしてある。

### 断面を変化させた3次元線図の構築

3次元系に対して2次元線図が構築できます。このことは、4次元系 に対して3次元図を構築できることを示唆しています。図 2.11 には 923 Kでの Li-Fe-C-O 系の例を示します。3次元図においては、安定な 化合物は3次元多面体線図における多角形の代わりに、多面体として 表されます。この意味で、視覚的に理解しやすい方法で表示するのが 多元系ほど困難となります。

このような複数の多面体の幾何学的特徴をみるひとつの方法は、いく つかの多面体を透明にすることです。図 2.10には、炭素とLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を透 明にしてあります。

別の方法として、3次元線図の断面をとり、2次元線図化することが できます。この断面は、化学ポテンシャルの固定と同様な方法(化学 種化学ポテンシャルの選定とその値の固定)で定義することができま す。この断面は固定値を変更することで断面位置を変化させることも できることになります。

### 2.3 更なる一般化のための新しいアルゴリズム

CHD for Windows は化学ポテンシャル図を構築する新しいアルゴリズムを採用しています。このアルゴリズムは凸多面体法と名付けることができるものです。以下にその概略を簡単に説明します。

### 化学ポテンシャル図における新しい特徴

新しいアルゴリズムは多面体法に基づいており、次のような新しい化 学ポテンシャル図の特徴を明らかにしてきました。

(1) 座標の更なる一般化

基本的な座標系は元素の化学ポテンシャルに基づいています。原 理的には、他の示強熱力学変数に拡張することができます。特に、 温度と圧力は最も重要な熱力学的示強変数です。現在のCHDのバ ージョンでは次のような座標を採用しています。

温度	温度の逆数
圧力	圧力の対数

化学ポテンシャルの温度変化は線形ではないので、この拡張には平らではない面の取り扱いができるように拡張する必要があります。

(2) 混合相の取り扱い

初期には、CHD は定比化合物だけを取り扱うように記述されていました。実用的に重要な材料問題を扱う時には特に混合相の取り扱いが必要となります。ここでは、最も単純な混合相として、理想会合モデルを採用します。

### 化学ポテンシャル図を構築するためのアルゴリズム

30数年前、Linkson等はプールベ線図を構築する計算方法を総括し次の3方法に分類しました。点描法、線消去法、および凸多角形法です。

P. B. Linkson, B. D. Phillips, and C. D. Rowles, "Computer Methods for the Generation of Eh-pH Diagrams," Minerals Sci. Engng., 14(2), 65-79(1979).

凸多角形法が最も進んだエレガントなアルゴリズムなので、ほとんど の最近の構築法はこの凸多角形法に基礎をおいています。



図2.12 化学ポテンシャル図構築に関する凸多面体法

ー般化された化学ポテンシャル図を構築するための旧CHD プログラ ムでも多角形法に基づいていました。但し、更なる一般化がこの旧版 では達成されていました。たとえば、構築の基礎式として生成反応を 採用し、レドックス元素の指定が不必要であり、座標変数の一般化さ れた選択が可能でした。

今回の新しい方法で、この手法をさらにフレキシブルなものにし、多 元系への拡張を可能にすることを目標としています。このアルゴリズ ムは3次元の多面体に基礎をおいているので、凸多面体法と呼ぶこと ができます。

*凸多面体法の主なポイントは、既に求められている多面体と新しい面 との切断面を求めることにあります。この切断面は次のような手順で 求められます。*  1) 多面体は、面、稜、角から成り立っている。

- 2) それぞれの角について、今対象としている新たな面に対してこの角 の点が下か上かの判断を行う。
- 3) 下となる点(角) と上となる点(角) を結ぶ稜に対して、新しい点 をこの稜と新たな面との交点として求める。
- 4) 新しく求めた点同士を結んで新しい稜と面を作成する。この面が、 切断面を構成する。
- 5) 面より上の点は、廃棄され、新しい面をもつ多面体を形成させる。

#### 凸多面体法の長所

この多面体法は計算機用アルゴリズムとして多くの長所をもっています。以下にその概略を簡単に説明します。

計算機幾何学的考察が化学ポテンシャル図の基礎となっています。これにより、複雑な手続きを二つの独立した手続きに分離することが可能となりました。

(1) 幾何学的判断

点、稜、面の特徴に基礎をおく幾何学的手続きは、どのタイプの図 にも共通しています。幾何学的特徴だけに基づいており、数値計算 を必要としていない。

幾何学的判断は二つの面の凸性を用いて行います。図2.13に示した ように、ギブズエネルギー(化学ポテンシャル)対組成プロットで 与えられる熱力学的関係は化学ポテンシャル対化学ポテンシャル プロットとして表すことができます。ギブズエネルギー対組成線図 では、安定な相は最も下位に位置する線として表され、このような 安定相は下向きの凸面体として表されます。化学ポテンシャル対化 学ポテンシャルプロット上の同じ関係は類似の特徴を示します。す なわち、安定相が最も下位で切り取る線で表すことができ、安定相 全体で凸面体を構成することになります。

この方法は、多元系への拡張を容易にしています。幾何学的考察で 用いられる基本的な関係は切断面の凸性です。n成分系を対象とし た場合、超平面はひとつの式であたえられ、超平面間の接線は二つ の式で決定されます。

このことは、容易に座標として温度あるいは圧力を含めることを可 能にしました。図2.13で示されているように、同じ特性に対する考 察が温度に依存する相に適用できます。ここでは、化学ポテンシャ ルは温度の関数として表されます。1元系では、化学ポテンシャ ルオ温度プロットでは、安定相は常に与えられた温度で最も低い値 となます。安定相が変わる時、凸性がプロット上に表れる。化学ポ テンシャルをRTで割った値を温度の逆数にたいしてプロットした 図でも図2.13に示すように同じ凸性が表れます。

(2) 数値計算

数回の判断が幾何学的考察とは独立に数値計算によって行われま す。例えば、次の手続きは数値計算を必要とします。

(a) ひとつの面がそれぞれの点に対して上か下かの判定。

これは極めて重要な判定です。ひとつの面が幾何学的な多面体の中にある場合には常にこの判断が求められます。

(b) 稜と面との切断点を導出する。

これは最も頻繁に現れる手続きです。この切断点自身が新たな点となります。

(c) 2 点間の稜を導出する。

関与している相がすべて定比化合物である場合、この手続きは非 常に簡単です。つまり、2点を直線で結ぶだけです。

これら特徴は混合相の取り扱いを単純化することに成功しています。 上の3つの計算では、混合相を取り扱うように容易に拡張できるよう に設計されています。

#### 温度依存相関係の取り扱い

同じ幾何学的考察(凸性と位置関係)を施すことによって、温度と圧 力に対応する座標を取り扱えるように一般化することができます。 最初に、化学ポテンシャルに対する式を吟味します。ここで、ギブズ エネルギーを表す際に用いる基準状態について二つの基準があること を確認しておきます。一つ目は

$$l(\mu(A) - \mu^{\circ}(A)) + m(\mu(B) - \mu^{\circ}(B)) + n(\mu(C) - \mu^{\circ}(C)) = \Delta_{f}G^{\circ}(A_{l}B_{m}C_{n})$$
[2.8]

です。JANAF熱化学表など他の主要なデータ集で採用されているこの 表現法では、基準状態は各温度で定義されています。この基準状態は μ<sup>ο</sup>(A)と表せことができます。2番目は、



図2.13 凸性 (a) ギブズエネルギー対組成空間 (b) 化学ポテンシャル空間 (c,d) 化学ポテンシャル-温度空間

 $l(\mu(A) - \mu^{\circ}_{A}) + m(\mu(B) - \mu^{\circ}_{B}) + n(\mu(C) - \mu^{\circ}_{C}) = G^{\circ}(A_{l}B_{m}C_{n})$ [2.9]

です。ここでは、基準状態は298.15 Kだけで定義されています。この 方法は、例えば、Barinのデータ集などで採用されています。 相関係を 温度の関数として記述するには、第2の方法の方が適切です。この表 現法では、基準状態にある元素は必ずしもゼロのギブズエネルギーを もつとは言えません。

化学ポテンシャル図では、通常化学ポテンシャルを*RT*で割った値を用いています。このことに対応して、温度の逆数を採用すると化学ポテンシャルの取り扱いと整合するようになります。

$$\{-h^{\circ}(A_{l}B_{m}C_{n})/R\} = \{1/T\}$$

- + {*l*} {( $\mu$ (A)  $\mu^{\circ}_{A}$ )/*RT*}
- +  $\{m\}$  { $(\mu(B) \mu^{\circ}_{B})/RT$ }
- + {*n*} { $(\mu(C) \mu^{\circ}_{C})/RT$ } =  $s^{\circ}(A_{l}B_{m}C_{n})/R$  [2.10]

ここに

$$G^{\circ}(\mathbf{A}_{l}\mathbf{B}_{m}\mathbf{C}_{n}) = h^{\circ}(\mathbf{A}_{l}\mathbf{B}_{m}\mathbf{C}_{n}) - s^{\circ}(\mathbf{A}_{l}\mathbf{B}_{m}\mathbf{C}_{n}) T$$

$$[2.11]$$

であり、 $h^{\circ}(A_{l}B_{m}C_{n})$ と $s^{\circ}(A_{l}B_{m}C_{n})$ は、化合物  $A_{l}B_{m}C_{n}$ のエンタルピーとエントロピーです。

図 2.13 では、凸性を種々の空間で比較しています。G-x プロット(a) では、凸性は下向きに現れ、 $\mu$ (A) -  $\mu$ (B) プロット(b)では、右上方向に現れます。 $\mu$ -Tプロット(c)では(b)と同じように現れ、最後の $\mu$ /RT-1/Tプロット(d)では左上方向に現れます。

図 2.14 に、温度の逆数を座標に採用した一般化された化学ポテンシャル図の例として、Mn-O系を示しています。この図では、酸素ガスも含めています。この(*RT*で割った)化学ポテンシャル値は温度が上昇するとともに低下します。マンガン金属も同様な挙動をとります。式[2.10]より、μ/*RT*-1/*T*プロットの勾配はエンタルピー値のマイナスに、1/*T*=0での切片がマイナスのエントロピー値に対応することが容易に見て取れます。常に元素のエントロピー値は温度とともに増加します。

μ(Mn)/RT - μ(O)/RT - 1/T 3次元プロットにおける2元酸化物は違った様 相を示します。温度一定条件下では、化学ポテンシャル図は図2.13(b) のように挙動します。図2.14 では最低温度での断面図として現れてい ます。温度が上昇すると(温度の逆数が小さくなると)化学ポテンシ ャル値はプロット中で正の勾配にしたがって変化します。このことは、 化合物の生成エンタルピー変化は通常負であることに対応していま す。

*p*(**O**<sub>2</sub>) = 1 気圧との境界に沿って、酸化物中のマンガンの化学ポテンシャル値は温度が低くなるとともに、低下しています。これは、明らかにマンガン金属中のマンガン化学ポテンシャルの挙動とは正反対です。

 2 元酸化物の分解挙動は特定の化合物の安定域が高温で消失するという幾何学的な特徴として表現されています。例えば、図 2.14 では、 MnO<sub>2</sub>/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>(g)の3相共存点は次のようにMnO<sub>2</sub>が分解してMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (と酸素ガス)が生成することを示しています。



図2.14 Mn-O系に対する温度の逆数を座標に含めた一般化された化 学ポテンシャル図



図2.15 La-Mn-Zr-O 系、*p*(O<sub>2</sub>)=1 気圧、*a*(ZrO<sub>2</sub>)=1 の条件下での温度の逆数を含んだ一般化された化学ポテンシャル図。

$$MnO_2 = 0.5 Mn_2O_3 + 0.25 O_2(g)$$
 [2.12]

同様に、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO の分解が図 2.14 中に認められます。

化学ポテンシャルの観点からみると、図2.14に興味深い点がある。すなわち、2元酸化物中では、μ/RT の値が温度低下とともに減少することである。このような現象は決して元素では認められない。

図 2.15 には、温度の逆数を含んだ一般化された化学ポテンシャル図の 別の例を示します。La-Zr-Mn-O系では、化学ポテンシャル - 温度空間 では、5つの自由度をもっています。3次元多面体化学ポテンシャル 図を得るためには、二つの化学ポテンシャル図を固定する必要があり ます。図 2.15 では、酸素分圧を1気圧に固定し、ジルコニウム酸化物 の活量を1に固定してある。この条件はZrO<sub>2</sub>とLaMnO<sub>3</sub>の反応性をみ るには適しています。

この図では次の点を指摘しておくべきでしょう。



図2.16 温度の逆数を含めた一般化された化学ポテンシャル図。 La-Mn-O系、*p*(O<sub>2</sub>)=1 気圧の条件下、La,,MnおよびOに関して等 化学量論係数となる補助線を記入した。

1) マンガン酸化物中の  $\mu(Mn)/RT$ が温度の低下とともに減少します。 これは、上述した  $MnO_n - O_2(g)$ 境界線上での挙動に対応しています。 2)  $La_2Zr_2O_7$ 相が  $La_2O_3$ 相の代わりに出現しています。常に  $ZrO_2$  が存在 しジルコネートを生成できるからです。

3) LaMnO<sub>3</sub>の安定域がマンガン酸化物とLa<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の中間に出現する。 この領域の中では、LaMnO<sub>3</sub>が安定にZrO<sub>2</sub>と共存できる。この領域は高 温側および低温側の双方から限られているのに注意すべきでしょう。 次式のように書き下せでしょう。

> $LaMnO_3 + ZrO_2 + 0.25 O_2(g) = 0.5 La_2Zr_2O_7 + MnO_2$  [2.13]  $LaMnO_3 + ZrO_2 = 0.5 La_2Zr_2O_7 + MnO + 0.25 O_2(g)$  [2.14]

この二つの反応が、マンガンイオンの酸化あるいは還元に関係してい ることは興味深いことです。

### 安定域の枠と域内の点

一般化された化学ポテンシャル図は他の安定域との境界を与える枠か ら構成されています。このことから相平衡と関連する化学反応の情報 が得られます。 他方で、安定多角形の内部の各点は、欠陥で特徴づけられる熱力学的 状態を表しています。欠陥の濃度と化学ポテンシャルとの関係は自明 ではないので、欠陥の性質と化学ポテンシャルとを関連づける簡単な モデルを必要とします。こうすれば、拡散の性質を化学ポテンシャル 空間で直接議論することができます。

図 2.16 では La-Mn-O 系の化学ポテンシャル図を示します。ここでは、 ペロブスカイト相が La, Mn および O の非化学量論数を表現するため に理想会合モデルで記述されています。 LaMnO3 相の安定域内の各点 はそれぞれ異なる化学量論数値に対応します。陽イオンおよび陰イオ ンがどの程度空孔を持ち、拡散に寄与するかの情報が得られます。

## 2.4 一般化された化学ポテンシャル図の応用

### 安定域線図としての利用

この利用法は化学ポテンシャル図を使う従来法のひとつです。まず、 ひとつの元素を選定します。この元素は、通常レドックス元素と呼ば れます。これらの元素の安定な化学形態を環境を表す化学ポテンシャ ル値の関数として表示します。"環境"変数としてこれらの値を制御 できることを意味しています。このことは暗に環境の状態を代表する 化学種とレドックス元素を含んだ物質とが容易に相互作用できること を仮定しています。

図 2.17 は、安定域線図が暗に基盤としている状況を示しています。酸



図2.17 相平衡と環境化学ポテンシャル。酸素ガスは自由に系のどの地 点への貫通してゆき、平衡を達成させる。 素ガスの拡散と固体物質との相互作用が十分に速く、系の中に化学ポテンシャルの勾配が生じていない状況に対応しています。

両立性線図あるいは反応拡散経路プロッターとしての利用

ー般化された化学ポテンシャル図は合金あるいは複合酸化物も同様に 取り扱うことができます。すなわち、このような材料の安定性を環境 変数の関数として吟味することができます。更に、異なる材料間の化 学的両立性を吟味することにも応用できます。二つの材料がお互いに 平衡下にある時、これらの安定域は化学ポテンシャル空間内で隣接し なければなりません。これは非常に単純な基準です。

二つの材料が平衡論的に共存できない時、材料間の反応および界面を通した拡散の駆動力が生じます。



図2.18 界面反応と関連する反応拡散経路(組成線図および化学ポテンシャル図上)

化学反応と関連した拡散は図 2.18 で示したような反応物が構成する微構造を発展させます。界面において如何に反応と拡散とが進行するかを吟味するために、(特に合金系の)組成線図上に反応拡散経路をプロットすることが一般的になってきています。図 2.18 に示すように、このような反応拡散経路は組成線図上では非常に複雑な様相を示しています。いくつかの例では、元素がその組成の勾配に逆らって拡散しています。このことは、"アップヒル拡散"と呼ばれ、組成購買に逆行する経路で表現されます。

化学ポテンシャル図でも、同様に反応拡散経路を図示することができ る。拡散は、化学ポテンシャルの差で駆動されるので、化学ポテンシ ャル図上での反応拡散経路は図2.18に示したように非常に単純になる ことは容易に理解されるであろう。組成線図上で反応拡散経路をプロ ットするためには多くの規約を作らなければならないが、化学ポテン シャル図上では規約を作成する必要がほとんどない。

# 第3章

# CHD for Windows を使って

## みよう

第3章ではCHD for Windows を稼働させるために必要な基本的事項について述べます。

- この章は次の節から構成されています。
- 1. MALT/CHD インターフェイス
- 2. 典型的な図を構築してみる
- 3. 化学ポテンシャルを固定する。
- 4. 多元系に対する3次元(多面体)線図
- 5. 非化学ポテンシャル変数

### 3.1 MALT/CHD インターフェイス

CHD for Windowsを利用するためには、まずMALT for Windowsに慣れ る必要があります。CHD for Windows で用いる熱力学データのほとん どは MALTデータベースおよび関連するデータ取り扱い機能によって 供給されます。このデータセットは"化合物系"と呼ばれます。この 節ではMALT for Windows 用マニュアルの基本的な部分を再録します。

MALT for Windows は化学ポテンシャル図構築用プログラム、CHD、お よび化学平衡計算プログラム、gem、を提供します。化学平衡計算に比 較して、化学ポテンシャル図の利用はあまり一般的とは言えませんい。 そうはいっても、化学ポテンシャル図は材料熱力学的には非常に便利 です。ここでの説明は、単にどのようにMALTに格納してあるデータ を用いて化学ポテンシャル図を構築するかに限定することにします。

- 1) 選んだ化学系に対し熱力学データを用意する。
- 2) 計算機プログラムCHDを稼働させる。
- 3) 選定した系に対し化学ポテンシャル図を構築する条件を特定する。

- 4) 一般化された化学ポテンシャル図を構築する多面体法で計算を実 行する。
- 5) 得られた図を表示する。
- 6) 断面をとる、タッチして熱力学情報を得るなどの機能を実現するために更に図を操作する。

#### 3.1.1 MALT for Windowsにおける化合物系の準備

化学ポテンシャル図を構築する例として Ca-O-C 系を選びます。熱力学 データを検索するためには、MALTユーサーマニュアル3.3節に与 えられているのと同じ手順を踏むことになります。まず、"化合物の 取得"を"構成元素指定"のオプションで選んでから、 Ca, O, C の 3 元素を"指定元素の組み合わせよりなる化合物"のモードで選択しま す。この検索モードは化学ポテンシャル図の構築にはとても便利です。

### 3.1.2 計算機プログラム CHD を起動させる。

これでCHDプログラムを起動する準備ができました。CHDを起動する 最も簡単な方法は、"ツール"メニュの中の"CHD"コマンドを選択 することです。このコマンドでは次が実行されます。

#### "CHDWin.exe /md"

パラメータースイッチ "/md" の意味は、"MALT Direct" コマンドを初期 手続きの後に実行するということです。

CHDを起動する別の方法はショートカットを用いることです。ショー トカットのプロパティーダイアローグのリンク先フィールドに "CHDWin.exe"のファイル名を与えます。ここに、"/md"を付け加える ことができます。この場合、CHDWinが始動する時にはいつも"MALT Direct"コマンドが真っ先に実行されます。このコマンドが成功裏に実 行されると、現在の化合物系の熱力学データが転送されます。失敗し た時には"MALT が稼働していません"などのメッセージが現れます。

図 3.1 には、 "MALT Direct"コマンドを実行した後のCHDのメインフォームを示します。



図 3.1 "ツール" メニュで "CHD" を選択したあとのCHDメインフォ ーム

メインフォームのタイトル行には、Ca-O-C 系がMALT Directにより得られたことを示しています。

次の行はメニュバーで、その次がメニュウの中の選定されたコマンド に対応するツールボタンを示します。メインフォームの最下部には、 ステータスバーがあります。

系の指定	×
データソース化合物の選択	
<ul> <li>化合物の選択</li> <li>● 括指定方法</li> <li>● 「括指定方法</li> <li>● 全ての凝縮相</li> <li>□ 個々の気相比学種</li> <li>□ 気体混合物</li> </ul>	
OK(K) ×キャンセル(E) ? ヘルフ*(H)	

図3.2 化学系フォーム(化合物選定ページ)

メニュには、"ファイル"、"編集"、"プロジェクト"、"表示"、"実行"、 "ダイアグラム"、"ウィンドー"、"ヘルプ" があります。

## 3.2 典型的な図の作成

### 3.2.1 化学系の特定

化学ポテンシャル図を構築するためには、多くのパラメータを決める 必要があります。"CHD"プログラムでは多くの場合、それぞれのパラ メータに対して既定値を与えています。

図 3.1の状態では、CHD はこの化学系に与えられている既定値を用い て図を構築する準備ができています。とはいえ、ユーザーはどのよう な図を構築したいかについての考えをもっているはずです。このよう な特定は、"プロジェクト"メニュ中の"化学系"サブメニュおよび"図 の選択"サブメニュでできます。

💣 化合物の選択	
計算に入れる化合物	勿の選定
0 (e) 02 (es) 03 (e) C (e) C2 (e) C3 (e) C4 (e) C5 (e) C0 (e) C00 (e) C00 (e) C302 (e) C302 (e) C30 (e) C3	
<u>?</u> ок( <u>к)</u> <u>х</u> :	Help( <u>H</u> ) キャンセル( <u>E</u> )

図3.3 図の構築時に考慮する化合物に対して"ユーザー選定"オプションでの選択

MALT ダイレクトは、既に気相混合物、水溶液、凝縮相からなる系と して組織化した化学系を提供します。通常、化学ポテンシャル図は凝 縮相に対して構築されます。以下では、化学系に対するこの既定値を 前提にして話しを進めます。

とはいえ、時には、気相混合物あるいはそれぞれの気相化学種を含め る必要がでてきます。これは、図 3.2で示されているように、"化学系" フォーム中の"化合物の選択"ページの中で行うことができます。

"一括指定"と"ユーザー指定"の選択ができます。"一括指定"を 選ぶ場合には、1)凝縮相、2)各気相化学種、および3)気相混合相の中 から選択します。

いくつかの化合物を除外あるいは追加する場合には"ユーザー指定" を選びます。"再選定"ボタンをクリックすれば図 3.3の化合物選定フ ォームが現れます。

一括指定のセット値は"CHDWin.ini" ファイルに保存されます。

項目         元の値         現在の値           全次元数         5         5           固定次元数         2         2           図のタイプ         3次元多面体図         3次元多面体図           支数の指定         固定の指定         図の選択           度(T)             固定         1000            固定         10000
全次元数     5     5       固定次元数     2     2       図のタイプ     3次元多面体図     3次元多面体図       変数の指定     固定の指定     図の選択       實①
ゴ定次元数
図のタイプ     3次元多面体図     3次元多面体図     3次元多面体図       変数の指定     固定の指定     図の選択       夏①     000       固定     1000       固定     10000
- / 変数の指定   固定の指定   図の選択   度(D- 固定  1000 固定せず 力(P)- 固定 1.0000
固定せず

図3.4 作図条件の設定:温度と圧力に選定した値を入力。
"プロジェクト"メニュ中の"図の選定"サブメニュを選択した時に は、図 3.4の"作図条件の設定"ダイアローグが現れます。 図3.4の上部には、現在の化学系の情報が示されていて、適切なパラメ ータの設定ができるようになっています。現在の Ca-O-C 系は温度、圧 力を含めれば5成分系となります。5次元以上の系では、温度と圧力 を固定するように既定値がセットされます。通常、圧力は1気圧に、 温度は298.15 Kにセットされます。

図 3.4では、条件を特定するための3つのタブシートが見えます。

最初のタブシート"次元変数の指定"では温度と圧力を指定します。温度の既定値は298.15 Kなので、図 3.4では 1000 K に変更しています。

第2のタブシート"固定の指定"では、次元変数の固定を行います。 現在の系では、自由度が3つあり、Ca-O-C系の化学ポテンシャル図を 構築するのに十分な数です。ここでは、このタブシートで特定すべき

	kK/T - In(P/atm) - O - C	- Ca 杀
項目	元の値	現在の値
全次元数	5	5
固定次元数	2	2
図のタイプ	3次元多面体図	3次元多面体図
5000 3次元多面体図 葉の選択(N) DO) DC) DC2		

図3.5 作図条件の設定。図の選択ページ



図3.6 1000 KにおけるCa-O-C系の3次元多面体図。この図は"図のタ イプ"の既定値になっている。

ものはありません。

"図の選択"タブシートでは、構築すべき図を特定します。既定の図 のタイプは、3次元多面体図となっています。

## 3.2.3 計算

"計算"メインメニュ中の"計算の実行"サブメニュを選ぶことによって、計算が開始される。計算が成功裏に終了すれば、図が表示される。

図 3.6に、Ca-O-C系の3次元多面体図が示されています。"3次元"と 名付けられるのは、変化できる次元が三つあることを意味しています。 ここでは、3次元とはCa、O、Cの元素化学ポテンシャルを意味してい ます。"表面"ということで、化学ポテンシャル間に次のような関係 があることを意味しています。CaCO3に対しては

$$\mu(Ca) + \mu(C) + 3\mu(O) = \mu^{o}(CaCO_{3})$$
[3.1]

各安定化合物はその化学量論数に対応する勾配をもつ面として表され ます。このような複数の面が図3.3のような多面体を構成します。この 多面体の表面が熱力学的に安定な状態を示しています。多面体の内部 は熱力学的にはアクセスできない領域です。

## 3.2.4 図の回転

3次元多面体図に関しては、3次元の情報を如何に2次元の平面上に 描くかが重要となります。次のような変換パラメータを用いることで この作業が行われます。

$$U = a_{11} x + a_{12} y + a_{13} z$$
 [3.2]

$$V = a_{21} x + a_{22} y + a_{23} z$$
 [3.3]

ここに、UとVは新しい2次元表示の座標であり、x, y, zは3次元多面 体図の座標です。この変換は、3次元から他の次元空間への変換の一 部になっています。この目にはみえない三番目の座標を"深さ、W" と呼ぶことにします。

$$W = a_{31} x + a_{32} y + a_{33} z$$
 [3.4]

3次元図の	回転		×
	X重曲(&A)	Y軸(&B)	Z軸(&C)
横軸(&H)	1.0000	0.0000	-0.5000
縦軸(&V)	0.0000	1.0000	-0.2000
奥行	0.4402	0.1761	0.8805
- 横軸(円) 縦軸(⊻)		•	
一元に戻す	F( <u>P)</u>		フォルト( <u>E</u> )
🗸 ок	× ++)	1211	? ^/// 7°

Fig. 3.7 Rotation of 3D Diagram

3次元多面体図の回転はこれらの係数を変更することで実現できま す。この操作は、"三次元図の回転"で行うことになります。

図 3.7 は"三次元図の回転"ダイアローグを示します。変換係数は上部 に示されています。

係数は二つの方法で変更することができます。ひとつには、上部の係 数を直接変更することです。行列要素のひとつをクリックすると対応 する編集フィールドがフォーカスされます。数値キーを用いた入力か、 スピン編集用の上方向か下方向の矢印ボタンをクリックすることによ って係数を変更できます。第二の方法は、各座標軸に用意されている スクロールバーを用います。更に、各座標軸を中心にした回転に対す るスクロールも用意されています。

ここでは、次のように係数を変更することにします。

X-軸

Z-軸

水平	$100 \implies 40$
垂直	0 => -15
水平	-50 => -50
垂直	-20 => -80

#### 3.2.5 図の色

図は、白黒モードか、カラーモードで描くことができます。カラーモ ードでは、それぞれの多角形に色づけする方法が以下のようにいくつ か用意されています。

- 1) 座標に基づいた3色方式
- 2) 空間次元変数の係数に基づいた3色方式
- 3) 15 色による配色方式(順次)
- 4) 15色による配色方式(事前設定)

図 3.8 は図の中の色を如何に定義するかを示しています。ここでは空間 次元係数に基づいた 3 色による方式を採用しています。特にこの図で は、µ(O), µ(C), µ(Ca) の 3 次元を用いますが、"白"、"青"、"黄色"が 割り振られています。この帰属によりそれぞれの多角形には、化学量



図3.8 図の操作フォーム/多角形配色ページ

論数に応じた配色がなされます。このように配色された色を、フォー ム中の"化合物表示"ボタンをクリックすると表示されます。

## 3.2.6 手続きのまとめ

## [化学系]

<Ca,C,O> 系の選択

ここでは、同じCa-C-O 系を用います。

[プロジェクト/化学系]

<系の指定>ダイアローグ

{化合物の選択}ページ

- 一括指定方法
  - x 全ての凝縮相
  - o個々の化学気相種
  - o気体混合物

# [プロジェクト/図の設定] 🧏

<作図条件の設定> ダイアローグ

{次元変数の設定}ページ

温度



図 3.9 1000 KにおけるCa-O-C系の3次元多面体図(図の回転による補 正後)

x固定 1000 K o固定せず 圧力 x固定 1 atm o 固定せず [実行 / 計算の実行] [図/回転] 🯓 🕖 <3次元図の回転>ダイアローグ X-軸 水平 100 => 400 => -15 垂直 Z-軸 水平 -50 => -50 垂直 -20 => -80 変更の結果、行列の値は次のようになります。 0.4 0.0 -0.5 -0.15 1.0 -0.8 [図/オプション] <図の操作>フォーム

{多角形配色}ページ

空間次元係数に基づいた3色配色

- "白" O "青" C
- "黄" Ca

## 3.2.7 La-Mn-O 系の図

この図はCHDヘルプの構築例の中にあります。

# 3.3 化学ポテンシャルの固定

一般化された化学ポテンシャル図の特徴のひとつは、化学ポテンシャル値をいくつか固定することで、多元系への拡張が可能となることです。ここでは、等温下でのLa-Mn-Zr-O系の化学ポテンシャル図を構築します。

## 3.3.1 La-Mn-Zr-O 系の熱力学データを得る。

MALT for WindowsにおいてLa-Mn-Zr-O系を化学系として選択します。

この系の熱力学データを"MALT ダイレクト"を用いてCHD に転送します。

## 3.3.2 化学系

計算を行うために更に何かを特定する必要はありません。

## 3.3.3 図を構築するための固定

"次元変数の指定"ページにおいて、温度を1273 K に、圧力を1気圧に 指定します。

次に、"固定"ページを選択します。図 3.10に、"固定"ページがどのようなものかを示します。上部に、"固定値リスト"欄があり、"生成すべき断面"欄が下部にある。"固定値のリスト"欄には、"追加"、"変更"、"削除"および "キャンセル" ボタンが用意してあります。

<b>益</b> CHD Win : MALT Direct < kK/T - ln(P/atm) - O - Mn - Zr - La 系 >	-0×
□ ファイル(E) 編集(E) プロジェクト(P) 表示(V) 実行(B) 図(D) ウィンドー(	W 1/17°(H)
◘ - 🚣 🌽 ┝   ▶   여 Ҳ [0] [1] 🖉    🗖 [2]    □ Α 4	CoefficientForm
カラ①  100 € スクロール/ · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	(系数の指定:02 (es)
作因条件の設定/固定の指定	
->54±02R kK/T - ln(P/atm) - Ω - Mn - 7r - La - 32	
次口数         6         6	○ 取り消し 20
固定次元数 2 2	
図のタイブ 3次元化学ホテンシャル図 3次元化学ホテンシャル図	
次元変数の指定 固定の指定 図の選択	
固定値のリスト(1)	Canol
	固定方法
	log(活並)固定 候捕(A)
	0 (g)
追加( <u>A)</u> 変更( <u>C</u> )削除( <u>D</u> )	MnO(g) Zr (g)
キャンセル(圧)	ZrO (e) ZrO 2 (e)
生成すべき断面(5)	まだ決まっていません。
○ なし (2) ○ 一断面(1) ○ 多断面(2)	
	0.0
✓OK ¥+v)セル ? ヘルフ°	✓ OK (K) × ++)2/2 (E) ? 1/27°(H)

図3.10 化学ポテンシャルの固定は、次の順序で行われる。(1)"追加" ボタンをクリックする;(2) 固定対象を選んで候補の中から対応する次 元あるいは化学種を選ぶ (3) 次に係数を決める。

"追加"ボタンを選択する時には、"固定値の選定"ダイアローグが図 3.10のように現れます。最初に、固定対象を選定します。ここでは、酸 素ガスの分圧を1気圧に固定します。この目的のために、"化合物"を 選びます。"化合物"をクリックすると、化合物リストが現れます。ま た、固定方法を所与のリストから選びます。通常、log(活量)固定が、 既定値として選ばれているので、あえて変更する必要はありません。

"O2 g"を選ぶには、矢印キーを動かして"O2 g"まで移動した後、ダブ ルクリックするか"cr"キーを入力します。"係数"ダイアローグが図 3.10 のように現れますので、"再入力"か"取り消し"を選びます。化学ポテ ンシャルの線形結合を構成するときの係数を入力するためのもので す。固定は次の線形式を用いて行われます。

$$a \mu(X) + b \mu(Y) + c \mu(Z) + \dots = A$$
 [3.5]

ここに、X,Y,Zは化合物であり、*abc*はそれぞれの化学ポテンシャル に対して入力すべき係数です。値Aは、"固定値の選定"ダイアローグの 下部において入力し決定するものです。



図 3.11 La-Mn-Zr-O 系の化学ポテンシャル図、 1273 K および1気圧 下。

"係数"ダイアローグ中の"取り消し"は、既に選定した化合物を取り消し、その係数を線形式からはずすためのものです。

"再入力"は、選定化合物に対する係数を再決定します。

ここでは、"再入力"を選んで"係数"フィールドで1.0を選定します。

選定が終わると、"係数"ダイアローグは消え、"まだきまっていません" という表示に代わり、選ばれた線形式が現れます。固定値の既定値は 0.0です。選定した化合物の対数活量がゼロ、つまり、活量が1になる ことを意味しています。

"図の選定"ページでは図の座標を定義できます。現在の系は4元系で 既に化学ポテンシャルをひとつ固定しているので、通常の3次元多面 体図を構築することができます。ここでは、既定の図のタイプ、すな わち、3次元多面体図を選びます。この図の座標を任意に指定するこ とができますが、座標変数候補がリスト中に示されています。酸素ガ スを固定している化学ポテンシャルに選んでいるので、元素"O"は既 にこの候補の中から削除してあります。その結果 La, Mn および Zr を 座標にえらぶことができます。

#### 3.3.4 実行

"実行"をクリックすると図が構築されます。構築された図を図 3.11 に 示します。

この図は、等温条件下での La-Mn-O-Zr 4元系です。

酸素ガス分圧を1気圧に固定することによって図を通常の3次元多面 体図として構築することができます。酸素ポテンシャルを固定してい るので、µ(La)/RT, µ(Mn)/RT, µ(Zr)/RTの3化学ポテンシャル変数を座 標軸として選んであります。

 $ZrO_2$  面の中では、 $ZrO_2$  の化学ポテンシャルはいつも1です。酸素ポ テンシャルを固定しているので、Zr化学ポテンシャルと $\mu(Zr)/RT$ は一 定値をとります。 $ZrO_2$  平面は軸 $\mu(Zr)/RT$ に対して垂直になります。同 様に、個々の面の傾きは酸素以外の元素の化学量論数で決まります。

*複合酸化物*, La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と LaMnO<sub>3</sub>, は、それぞれの構成酸化物の間に現 れます。

ZrO<sub>2</sub> と LaMnO<sub>3</sub> の反応は次のように吟味することができます。

 $ZrO_2 + LaMnO_3 = 0.5 La_2Zr_2O_7 + 1/3 Mn_3O_4 + 1/12 O_2(g)$ 

 $ZrO_2$ の安定域は LaMnO\_3の安定域と直接接しているが、生成物の La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は互いに離れている。このことは、上の反応のギ ブズエネルギー変化が正であることを示しています。

#### 3.3.5 配色の変更

図 3.12では、図の座標に基づいた3色に配色を選んでいます。このオ プションでは、X-, Y-, Z-軸に対して色が選ばれます。X-, Y-あるいはZ-軸フィールドをクリックすることで、焦点がそのフィールドに移行し ます。"変更"ボタンを押すと、配色を選定するダイアローグが現れま す。この同じダイアローグは、選んだフィールド上でダブルクリック しても現れます。



図3.12 図の色の配色。モードをひとつ選んで多角形の配色を決める。

各平面多角形はその平面を表す方程式の係数によって特徴づけられて います。

a X + bY + c Z = 1

[3.6]

座標係数によって決められている配色は、ページの左側にある3角形 で確認することができます。

## 3.3.6 手続きの要約

[化学系] MALTにおける <La,Mn,Zr,O> 系の選択

[プロジェクト/化学系] 🌽 🌽

<化学系>ダイアローグ {化合物の選択}ページ 一括指定方法 x 凝縮相

- o個々の気相化学種
- o気体混合体

[プロジェクト/図の選択]

作図条件の設定>ダイアローグ {次元変数の指定}ページ 温度 x 固定 1273 K o固定せず 圧力 x 固定 1 atm o固定せず {固定の指定}ページ 追加 <固定値の選定>ダイアローグ 選択 O2(g)・化学種 <係数の決定>ダイアローグ 選択 再入力 1.0 {図の選択}ページ 3D 表面 座標 (La) (Mn) (Zr) [実行 / 計算の実行] [図/オプション] <図の操作>ダイアローグ {多角形配色} ページ (1)座標に基づいた3色配色 X-軸 赤 Y-軸 黄 Z-軸 青

## 3.3.6 化合物の活量の固定

多元系では化学ポテンシャルを固定する方法が複数あり、構築される 図も従って固定する条件に応じて様々な様相を示すことになります。



図3.13 La-Mn-Zr-O系の化学ポテンシャル図、1273 K およびa(ZrO<sub>2</sub>)=1 の条件下

上の例では、酸素ガスの分圧を固定しました。ここでは、化合物の活 量を固定してみます。

La-Mn-Zr-O 系の熱力学データを検索する方法および温度と圧力を指定する方法は上述の場合と同じです。

ZrO<sub>2</sub>の活量の固定は前の例と同じような方法で行います。固定値の選 定ダイアローグで化合物タイプを選びます。

"実行"コマンドを選択すると図が構築されます。図3.13 にその結果を 示します。

La-Mn-O 系に対して構築した例(2b)と比較してみよう。

 $La_2O_3$ の安定域は $La_2Zr_2O_7$ の安定域に替わっています。これは次の反応に対応しています。

 $La_2O_3 + 2ZrO_2 = La_2Zr_2O_7$ 

この図の中では $ZrO_2$ の活量が1なので、 $La_2Zr_2O_7$ の安定域の中では  $La_2O_3$ の活量がある値に固定されることになります。例(2b)に比較し て $La_2O_3$ の活量が変化していることが  $La_2O_3$ 平面の位置を  $La_2Zr_2O_7$ . の平面の位置までシフトさせていることになります。その結果、MnO, LaMnO<sub>3</sub> と La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の 3 相が共存する点が La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>活量が小さい点に位置しています。この点は次のように書き表すことができます。
 LaMnO<sub>3</sub> + ZrO<sub>2</sub> = 0.5 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + MnO + 1/4 O<sub>2</sub>(g)
 この反応には 5 化学種が関与していますが、そのうち三つが安定相平面として現れ、ひとつが活量値が固定されている化学種として、もうひとつが座標変数に用いられている化学種として現れています。
 MnO<sub>2</sub>, LaMnO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 3 相共存は次の反応を表します。
 LaMnO<sub>3</sub> + ZrO<sub>2</sub> + 1/4 O<sub>2</sub>(g) = 0.5 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + MnO<sub>2</sub>

3.4 多元系に対する3次元(多面体)図

一般化された化学ポテンシャル図は多元系に対して3次元図の構築を



図3.14 La-Mn-Zr-O 系 1273 Kにおける 3 次元化学ポ テンシャル図。Mn, La, Zr 金属以外の相は見えない。

可能にしました。ここではLa-Mn-Zr-O系を考えます。

## 3.4.1 3 次元図の構築

4成分系を対象にする時、化学ポテンシャル図は3次元的に表示する ことができます。

最初の例は、元素の化学ポテンシャルを座標とする3次元図です。こ こでは4元素がその候補となりますが、4元素の中から3元素を選ぶ 必要があります。 La-Mn-Zr-O 系は3つの金属元素とひとつの非金属 元素から成り立っているので、3金属元素を座標として選ぶことがで きます。



図 3.15 The three dimensional chemical potential diagram for the La-Mn-Zr-O系の3次元化学ポテンシャル図。1273 K。安定相多面体を 透明にする機能のある グラフインスペクター とともに示してある。

図 3.14 には、1273 Kにおける La-Mn-Zr-O 系の3次元図を示します。 Mn, La, Zr の金属相が見えているだけですが、これはどのような化合物 中でも、構成元素の活量は、その化合物が元素と平衡下にある場合を のぞいて、いつでも1より小さい値を取ることになるためです。

#### 3.4.2 相の非可視化

3次元図は安定化合物に対応する多くの多面体から構成されているの で、他の相が存在することによって見えなくなっている化合物が多い ことになります。このため、安定化合物を透明にして他の化合物を見 えるようにする機能が必要になってきます。

最初に"表示"メニュの中から"グラフインスペクタ―"を選び、ダイアローグを 開きます。"化合物"ページを選ぶと、化合物リストが現れその中では、 それぞれの色が指示されています。ある化合物上でダブルクリックす ると化合物を透明にするか可視にするかのスイッチになっていて、そ の都度変更します。図 3.15 では、Zr、La、ZrO<sub>2</sub> がダブルクリックされ、 透明になっています。

作因条件の設定/次元変 現在の系	数の指定		×
	kK/T - In(P/atm) - Cr 系		
項目	元の値	現在の値	Т
全次元数	3	3	_
固定次元数	2	0	
図のタイプ	3次元化学ポテンシャル図	3次元多面体図	
「有二本語の指令」「四一一			
パル変数の描述   固定の	指定 図の選択		
● 固定せず			
圧力(P)			
C 固定			
<ul> <li>固定サず</li> </ul>			
			_
	V to the	<b>2</b> 64 78	
VK	A 40/00	5 MU)	

図 3.16 温度の逆数並びに対数圧力を座標にもつCr系に関する3次元 多面体化学ポテンシャル図の選定方法.

図 3.15 で見えている化合物は、 $ZrO_2$  が存在する時(言い換えれば、  $a(ZrO_2)$ が1の時)に安定に存在する化合物です。これらを $a(ZrO_2) = 1$ の条件で構築した図3.13に現れる化合物と比較できます。

# 3.5 非化学ポテンシャル変数

非化学ポテンシャル座標軸を選択するには、温度・圧力を固定しない 次元として選定する必要があります。これは、"作図条件の設定"ダイ アローグの"次元の設定"ページで行うことができます。

図 3.16 は、Cr 一元系における"次元の設定" ページを示します。既定値 による系の設定では、温度・圧力は 298.15 K と1 atm に固定していま す。"固定せず" ラジオボタンを温度と圧力に対してクリックすると、 ダイアローグ上部に示してある図のタイプの既定値が" 3D 表面図"に 変更されます。

Cr系はひとつの凝縮相しか含んでいないので、通常の図では、Cr凝縮 相に対応する面が現れます。このような図では、有効な熱力学情報が とれません。この事態を避けるには、Cr気相種を現在の計算過程に含 めることができます。このためには、化学系メニュを選んで、一括指 定方法の中の"個々の気相化学種" ラジオボタンをチェックします。

図 3.17 は、Cr 系に対するµ(Cr) - 1/*T* - ln (*P*/atm) プロットとしての 3 次 元多面体図を示しています。この化学ポテンシャル図では、二つの安 定化学種、Cr金属(凝縮相)とCr気相種、が存在します。

Cr 蒸気の安定域がCr金属の安定域の下に位置しています。二つの安定 域の境界線はCr金属上でのCr蒸気の平衡蒸気圧を示しています。この 意味で、この図は、平衡蒸気圧に関する一般化されたアレニウスプロ ットと見なすことができます。各平衡点でのクロムの化学ポテンシャ ルが与えられているという点で一般化が実現されています。

次の例は、Mn-O 2元系です。この系では、3次元多面体図が温度の逆数を座標のひとつに選び圧力を1気圧に固定することで構築できます。



図 3.17 Cr系に対する3次元多面体化学ポテンシャル図。温度の逆数 と圧力の対数を座標軸として採用している

図 3.18 は、Mn-O 系に関する µ(Mn) - µ(O) - 1/T プロットとしての 3 次 元多面体図を示します。

**Mn-O** 系においては、 Mn 金**周**, MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> が安定相 として存在します。この図では、O<sub>2</sub>(g), Mn(g) も安定気相化学種として 含まれています。

 $O_2(g)$  平面と図のフレーム $\mu(Mn)/RT = -300$  との交線から、 $\mu(O)/RT$  は 温度が上がると(温度の逆数が小さくなると)値が下がることがわか ります。同様に、 $\mu(Mn)/RT$ の変化は $\mu(O)/RT$ のフレーム面上に示さ れています。

化学ポテンシャルを RT で割った値は、エンタルピー項とエントロピ 一項によって以下のように表現できます。

 $\mu(O)/RT = (h/R)(1/T) - s/R$ 

この図では、エンタルピー項、h/R、は接平面の勾配として表されてい ます。エントロピー項は1/T=0 における切片として表されています。

The O - Mn system at P =1.0 atm



図 3.18 温度の逆数を座標軸としてもつMn-O系の3次元多面体化学ポテンシャル図

元素に対しては h と s は常に正であるので、μ(O)/RT は常に温度が上 昇すると低下することになります。

Mn と Mn(g) の境界線は蒸発温度を示しています。

Mn = Mn(g)

 $MnO_2, Mn_2O_3, およびO_2(g) の3 相共存点は、<math>MnO_2$  が還元して $Mn_2O_3$ になることを示しています。化学式では次のように表されます。

 $MnO_2 = 0.5 Mn_2O_3 + 0.25 O_2(g)$ 

MnO<sub>2</sub> 平面は1/T 軸に対して負の勾配を示します。このことは、MnO<sub>2</sub> の生成エンタルピー変化が負であることを示しています。

# Chapter 4. CHD の活用のために

# 4.1 CHD 環境

CHD for windows は"CHDWin.ini" ファイルをCHDの環境パラメータの 読み書きに使用しています。

CHDWin.ini ファイルがCHDWin.exe ファイルと同じディレクトリーに 見いだせない時には、新しいCHDWin.ini ファイルが作成され、現在の パラメータの設定状況が保存されます。陽にパラメータを設定し直す ことがなかった場合には、既定値がCHDWin.ini ファイルに保存されま す。

コマンドパラメーター

CHD は、"/md" パラメータが含まれているかどうか、コマンドライン をチェックします。もし入っていれば、"MALT ダイレクト" コマンド を真っ先に実行します。

## 4.2 メインフォーム

CHD メインフォームには次の機能が含まれています。

- 1) タイトル行
- 2) メニュバー
- 3) ツールバー
- 4) メイン表示パネル
- 5) ステータスバー
- 6) ドックパネル(右側および下部)

図4.1 には 1273 K での La-Co-Zr-O 系の3次元図がメインフォームが 表示されています。更に断面図が切り取られて右側のドッキングパネ ルにドックされたもう一つの表示パネルに示されています。



## フォームの大きさ

メインフォームの大きさは、マウスでフォームの縁あるいは角を移動 させることで変更できます。

外小行

"CHD Win" が短いタイトルになっています。熱力学データをMALTデータ ベースからあるいはファイルから成功裏に読み込んだ時には、化学系 タイトルが加えられます。

表 4-1 メイン たっとその機能

項目	機能
ファイル(F)	熱力学データ用ファイルを開くあるいは化学ポテン
	シャル図を保存する。
編集(E)	図のコピー、表項目のコピー
プロジェクト( <b>P</b> )	化学系を決め、図構築の条件を決定する
表示(V)	化学ポテンシャル図に関連したデータの詳細を与える。
実行(R)	多面体の構築、既得多面体の断面の切取。
図(D)	図操作機能の提供(座標の範囲、多面体の回転、表
	示モードの選択、大きさ、フォント、色)
ウィント゛ー(W)	隠されたフォームの表示
ヘルプ(H)	オンラインマニュアル、バージョン情報

パー

主メニュは表 4.1に示されています。メニュバーはクールバーの中に格 納されていますが、このメニュはクールバーから分離させてフロート させることはできません。

#### ツールバー

主クールバーはツールバーの受け入れ先です。

表示すべきツールバーは[表示/ツールバー]のメニュを選ぶかメインク ールバーの上でマウスの右クリックすることで選定できます。

メニューバーはフロートできませんが、他のツールバーはフロートで きます。ツールバーの左端をドラッグすることでフロートさせること ができます。

## 表示パネル

特定条件のもとで構築された図を表示するためのものです。表示用ズ ームファクターはズームボタンによって変更できます。図のパネル中 での位置は水平スクロールバーおよび垂直スクロールバーを用いて変 更できます。 メニュ項目並びにツールボタンに反応する図

メインフォームにだけメニュとツールボタンがついています。これら のメニュとボタンは他の表示パネルに示されている図に対しても有効 に作用します。メニュとツールボタンに反応する図を示すために、パ ネルの左上に赤い四角形が目印としてつけてあります。図4.1ではドッ キングパネル上の図が反応することになっています。

## 4.3 メニュ"ファイル"

#### ファイルからのデータの読み込み

このCHD版では次のファイルからデータを読み取っています。

- 1) MALT 化合物データファイル (\*.mcd)
- 2) MALT 第1版データファイル(\*.sc)
- 3) CHD ユーザー化合物データファイル(\*.dat)
- 4) テストデータ (\*.abs)

熱力学データをファイルから読み込む時には、MALTプログラムが稼働状態でなければなりません。MALTが稼働していないと図4.2のようなメッセージがでます。

確認		×
?	MALT is not running.	First run MALT
	ОК	]

図 4.2. MALTが起動されていない時のメッセージ

メニュ"ファイルを開く"を選択すると、"ファイルを開く"ダイアロー グが図4.3のように現れます。これは、ウィンドーズが提供するダイア ローグなので、このダイアローグのメッセージはウィンドーズで指定 された言語で与えられます。図4.3では日本語ウィンドーズが提示して います。

ァイルを開く		? ×
ファイルの場所①:	🔁 Data 💌 🖛 🖻 (	* 💷 *
)an CaCO2.mcd (and FeCrMnO.mcd (and LaCoO.mcd)		
ファイル名( <u>N</u> ): ファイルの種類(T):	*.mcd	
ノアイ ノレリノ作里大見 (工)・	MALI Component Data File(*.mcd) ▲ 「 読み取り専用ファイルとして開く(B)	

図 4.3 熱力学データ読み込みのためのファイルを開くダイアロ ーグ。これはウィンドーズのダイアローグであるため、OSと同 じ言語でメッセージが提供される。

ファイルの種類の指定は重要です。以降の手続きがこの選択に従って 行われます。選択したファイル名と選択したファイルの種類が整合し ない場合、熱力学データの読み込みは失敗します。

## 各ファイルのフォーマット

それぞれのファイルのフォーマットは次のように決められています。

1) MALT 化合物データファイル

このファイルはMALT for Windowsの中で作成され管理されています。 このファイルはメニュ"ツール"/"データ変換"において編集できます。 また、同じメニュ内で保存もできます。

2) MALT 第1版化合物ファイル (\*.sc)

このオプションはMALTの以前の版との整合を保持するために用意 されています。

全てのデータはASCII テキスト形式で与えられ、カンマ"," が区別記号 として用いられています。最初の行はコメント行でファイルのタイト ルが記入されています。この行はデータを正しく読みとるためには必 要ではあるが、現CHDでは実際には用いられていません。次に、それ ぞれ化合物の熱力学データが続きます。ひとつの化合物に対するデー タは4つの行から成り立っています。

- (0) "\*"から始まるコメント行
- (1) 6項目を含んだ化合物タイトル行
- (2) 2項目からなる化学量論数(7行)
- (3) 高温データNo.1
- (4) 高温データNo.2

データ行(3)と(4)はそれぞれの高温相ごとに繰り返されます。

## 表 4.2 MALT第1版化合物ファイルの例

* 87/08/12 [87/08/12]
malt1.0,La,La,g,g, 1
La, 1
0, 0
0, 0
0, 0
0, 0
0,0
0,0
138.905 , 431 , 393.59 , 182.268 , 22.753 , 1
\$,g, 298 , 2500 , 0 ,\$,
32.372 , .282 ,-28.21 , 0 , 5.869 ,-15.8248 ,193013 , 11,
malt1.0,La,La,cs,sl, 4
La, 1
0, 0
0, 0
0, 0
0, 0
0, 0
0, 0
138.905, 0, 0, 56.9, 0, 1
\$,c1, 298, 550, .364,tp,
27.07, 1.34,33, 0, 0, -8.24116,154819, 5,
\$,c2, 550, 1134, 3.121,tp,
17.66, 15.02, 3.93, 0, 0, -3.99622,101601, 5,
\$,c3, 1134, 1193, 6.197, mp,
39.54, 0, 0, 0, 0, -16.3762,235862, 5,
\$,1, 1193, 3/30, 0, bp,
34.31,0,0,0,0,-3.93978,193617,5,

3) CHD ユーザー化合物データファイル

このデータファイルはギブズエネルギーの数式表現に基礎を置いています。

- 1) 全てのデータは適正な順番とそれぞれの行に決められた形式で与 えられる。
- コメント行。アステリスク(\*)で始まる行は全てコメント行であり、読み飛ばされる。
- 3) 文字のない行(すなわち空行)も読み飛ばされる。
- 4) 全てのデータは読み込まれた後、スペースを区切り記号として複数の情報に分離される。

システムデータ行は次の構成をとります。

- システム情報
- 成分 (元素) 名
- 成分(元素)原子量:この情報はCHDでは用いられない。
- ギブズエネルギー表現情報
- 付加的情報 CHDでは用いない

主なデータ行は次の構成をとります。 混合相/定比化合物の名前 混合相の種類 それぞれの化合物に対する熱力学データ、次よりなる 化合物名 データの種類、相の数、化学量論数

表 4.3 ユーザー化合物データファイルの例

```
* Data File to be created by user
    2 1 5
                      3
      15.99940
2 3
  0
                          58.93320
    6
                            4 5
                                        6
          1
    1
GAS
IDMX
0
4 1
           1.0000
                          0.0000
2.5000000E+03 2.4328149E+05 -2.1885825E+01 -2.0845000E+01 8.5000000E-06
0.0000000E+00 -4.8550000E+04 0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00
-2.0 0.0 0.0
02 4 1
                       2.0000
                                      0.0000
2.5000000E+03 -1.4231317E+04 3.0877261E+01 -3.4350000E+01 -9.6000000E-04
0.0000000E+00 9.2250000E+05 -6.7666667E+07 0.0000000E+00 0.0000000E+00
-2.0 0.0 0.0
03 4 1

        23
        4
        1
        3.0000
        0.0000

        2.5000000E+03
        1.1552677E+05
        1.6258143E+02
        -5.7780000E+01
        -3.5500000E-04

03 4
 0.0000000E+00 2.1245000E+06 -1.2850000E+08 0.0000000E+00 0.000000E+00
-2.0 0.0 0.0
Co 4 1
                       0.0000
Co 4
                                       1.0000
2.5000000E+03 4.1556568E+05 2.1115903E+00 -2.6819000E+01 3.1500000E-05
0.0000000E+00 1.7010000E+05 0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00
-2.0 0.0 0.0
```

```
CoO
4 1
          1.0000
                       1.0000
4.000000E+03 2.8028824E+05 1.4209312E+01 -3.6490000E+01 -2.6000000E-04
0.0000000E+00 2.6970000E+05 0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00
-2.0 0.0 0.0
Co
4 4
         0.0000
                      1.0000
7.0000000E+02 -6.7380728E+03 1.1042648E+02 -2.0280000E+01 -7.7800000E-03
0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00
-2.0 0.0
              0.0
1.3940000E+03 -1.2804053E+04 2.6397436E+02 -4.5270000E+01 2.3620000E-02
-6.4300000E-06 0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00
-2.0 0.0 0.0
1.7680000E+03 2.6707448E+05 -1.0849677E+03 1.2803000E+02 -3.2700000E-02
0.0000000E+00 -7.8695000E+07 0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00
-2.0 0.0 0.0
3.2010000E+03 -1.5016034E+03 2.4415313E+02 -4.0500000E+01 0.0000000E+00
0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00
-2.0 0.0
              0.0
CoO
4 2
         1.0000
                      1.0000
2.0780000E+03 -2.5477621E+05 3.1589943E+02 -5.5100000E+01 2.3000000E-03
-9.9000000E-07 8.3500000E+04 0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.000000E+00
                                                                              0.000000E+00
-2.0 0.0 0.0
2.5000000E+03 -2.0404540E+05 3.3456010E+02 -6.0670000E+01 0.0000000E+00
0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00
-2.0 0.0 0.0
Co304
          4.0000
                       3.0000
4 1
1.2200000E+03 -9.4106306E+05 8.3592218E+02 -1.3665000E+02 -1.3765000E-02
-7.9216667E-06 1.1445000E+06 0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00
-2.0 0.0 0.0
```

4) テストデータファイル

このファイルは通常の(熱力学ではない)空間で多面体を構築するために提供されています。この空間内では各平面は次の式で表されます。

la + mb + nc = const

[4.1]

ここに、次元数は3である。変数*a*, *b*,*c*,が空間を構成していま。係数*l*, *m*, *n*, が平面の勾配を決め、const が平面の位置を決定しています。

このデータファイルの最初の行は次元数を与えます。

各平面のデータは3つの行から構成されています。

1) 平面の名前
 2) 係数に関するデータ
 3) constに対するデータ



図4.4. テストデータファイルに対応する3次元多面体図

表 4.4 テストデータファイルの例

3
A
1,0,0
0
B
0, 1, 0
0
C
0, 0, 1
0
AB
1,1,0
-10
AC
1,0,1
-20

図 4.4 には上で示したテストデータファイルに対応する3次元多面体 図を示します。この系はA, B, C, AB, ACの5平面より構成されます。

## 以前に用いたファイルの再読み込み

以前に用いたファイルはそのデータの種類に関する情報とともに保存 しておくことができます。新しいファイルを保存する度に絶えず更新 され、決められたファイル数しか保存しないので、古い名前は消えて いきます。 以前用いたディレクトリーからファイルを移動させてしまうと、その ファイルをこの機能で再び読むことができなくなります。そのような 場合、"ファイルを開く"メニュを用いて新たに指定して下さい。

#### MALT ダイレクト

この機能は二つの手続きによって行われます。

- 1) MALT に現在検索しているデータをCHDに送るように依頼する。
- 2) 熱力学データを受け取りCHDで使うための準備をする。

この機能を使うためには、MALTが稼働していなければなりません。 MALTが稼働していない時には図 4.2のメッセージがでます。

## デフォルトファイルを開く

ひとつのファイルをデフォルトファイルとして特定しておくことがで きます。これは"プロジェクト/デフォルトファイルに指定"メニュで行 えます。この指定したファイルが読み込まれます。

## ファイルの保存

熱力学データがMALT for WindowsからMALTダイレクト経由で提供さ れた場合、これらのデータを化合物データファイルとして保存するこ とができます。このファイルは読み込むだけで、編集はできません。

## 図の保存

CHD表示パネルの図は次の形式で保存することができます。

- 1) ウィンドーメタファイル
- 2) ビットマップファイル
- 3) jpeg ファイル

図 4.5 には図の保存用ダイアローグを示す。ここでは、jpeg ファイルが 指定してあります。その結果 ".jpg"の拡張子をもつファイルが表示さ れています。図 4.5 はウィンドーズ提供ダイアローグなので、メッセー ジ言語はウィンドーズが管理しています。

保存する場所⊕:	🗀 Data	•	+ 🖻 🕻	¥
LaCozrO1273 LaMnO1273.J LaNiHONo_1. LaNiHONo_2. LaNiHONo_3. LaNiHONo_4+	IJPG PG ipg ipg JPG I2m30.JPG	LaNiHONo_5H2m10.JPG LaNiHONo_6H2p10.JPG LaNiOHH2M10.JPG LaNiOHH2M30.JPG LaNiOHH2P10.JPG LaNiOHH2P10.JPG LaV01273.JPG	Troci.	.jpg
•				D
ァイル名( <u>N</u> ):		-5605		保存(S)
ァイルの種類(工):	JPEG file	(*.jpg)	•	キャンセル

図4.5. 図を保存するためにダイアローグ。ファイルの種類はウィン ドーメタファイル、ビットマップ、jpegファイルから選択できる。

#### スクリーンの保存

現在のスクリーンが、図の保存と同じような手続きで、ビットマップ ファイルあるいはjpeg ファイルとして保存されます。

## プリンターの設定、印刷

終了

CHD を終了させます。

## 4.4 メニュ"編集"

表示パネル中の図およびリストなどの表の内容はクリップボード<sup>\*</sup>に コピーできます。

クリップボードへの図のコピー

図のフォーマットはウィンドーメタファイルです。他のビットマップ あるいは jpeg ファイルなどの形式が必要であれば、"図の保存"メニュ で適当なファイルに保存して下さい。 複数の表示パネルがある場合には、赤い4角形がついているパネルの 図がコピーされます。

## クリップボードへの表のコピー

グラフインスペクターの表内容あるいは他の表をクリップボードへコ ピーすることができます。このようなデータを容易にマイクロソフト エクセルあるいはオリジンなどの表計算ソフトへ転送できます。

## リストのクリップボードへのコピー

CHDは次のような場合に文字情報のリストを提供します。

 ファイルからのデータの読み込み:ファイルからデータを読み込み リストへ保存します。データの読み込みが不調に終わった時、この リストが表示されます。

グラフの作成および図の構築過程でも情報が与えられます。
 このようなリストは"リスト"ツールボタンを押すことで現れます。このリストをクリップボードにコピーすることができます。

# 4.5 メニュ "プロジェクト"

データタイプ	

図4.6. 系の指定ダイアローグ (データソースページ)

化学系の特定は次のように"プロジェクト/化学系"で行われます。

- データソース名
   データソースの名前・種類については図4.6のように表示されます。
- 2) 化合物の選択

化学種の中から、化学ポテンシャル図を構築する時に吟味すべき化 学種の選択を行います。つぎの二つの選択方法の中から選びます。

- i) 一括指定
- ii) ユーザー指定

一括指定の図 4.7に示されているように、次の項目をチェックする かチェックからはずします。

凝縮相

個々の気相化学種

気体混合物

"個々の気相化学種"においては、標準気圧下にある個々の化学種を 図の中で平面として扱います。"気相混合物"では、与えられた気圧

<mark>系の指定</mark> [データノース] 化合物の選択	×
化合物の選択	
<ul> <li>一括指定</li> </ul>	
<ul> <li>一括指定方法</li> <li>▽ 全ての凝縮相</li> <li>□ 個々の気相化学種</li> <li>□ 気体混合物</li> </ul>	
C ユーザー指定 <u> 再選択</u>	_
✓ OK (K) × ++>tel/ (E) ? ^1/7°(H)	

図4.7. 系の指定ダイアローグ(化合物の選択ページ)



図4.8 化合物の選択フォーム

項目           全次元数           固定次元数           固定次元数           図のタイブ           次元実数の指定           固定の指定           温度(1)           ・ 固定           298.15           ご 固定せず           「圧力(2)	n(P/atm) - O - Mn - Zr 元の値 6 2 3)次元化学ホラン>+ル図 図の諸択	- La 系 現在の/値 6 2 3次元化学ホウンナル図
項目 全次元数 固定次元数 図のタイプ 次元変数の指定 固定の指定 温度(1) ・ 固定 298.15 ・ 固定せず 圧力(2)	元の値 6 2 3次元化学ホラン>+ル図   図の違択	現在の/値 6 2 3)太元化学ホラン>+ル図
全次元数           国定次元数           国定次元数           図のタイプ             次元変数の指定           国定の指定           温度(1)           • 固定           298.15           ● 固定           丁	6 2 3) 次元化学ホマントル図   図の違択	6 2 3)次元化学木ゲンシャル图
<ul> <li>国定次元数</li> <li>図の3イゴ</li> <li>次元変数の指定</li> <li>国定の指定</li> <li>温度①</li> <li>● 固定</li> <li>298.15</li> <li>● 固定せず</li> <li>圧力(2)</li> </ul>	2 3:太元化学本学/>+ル図   図の違訳	2 3)太元化学本ウン>+ル图
図のタイブ 次元変数の指定   固定の指定 温度(T) の 固定 298.15 C 固定せず 圧力(P)	3次元化学ホテンシャル図   図の選択	3次元化学术疗://ewl図
次元変数の指定   固定の指定 温度① ・ 固定   298.15 ・ 固定 せず 圧力(P)	-   図の選択	
○ 固定  1.0000 ○ 固定せず		

図 4.9 作図条件の設定フォーム

下での混合物が曲面として取り扱われます。

プロジェクトの初期化においては、凝縮相のみを考慮するように設定されます。しかし、このメニュの中で選択が行われると、その情報はCHDWin.iniファイルに保存され、次以降のプロジェクトに適用されることになります。

"ユーザーによる指定"を選ぶと、化合物選択フォーム(図 4.8)が現 れます。現在選択されている化合物は青い色で示されます。選択さ れている化合物の上でダブルクリックすると"選択済み"と"非選 択"状態とを変更できます。

#### 図の選択

CHD は異なる種類の図を構築することができます。系の成分の全数と 固定変数の数に依存します。現在取り扱っている系における基本的な 情報は、作図条件の設定ダイアローグ(図4.9)の上部に示されます。

例として、La-Zr-Mn-O系を"MALTダイレクト"によって検索します。 この系は4元系です。温度と圧力を追加すると、全成分数は6となり ます。プロジェクトの初期化過程では、温度を298.15Kに圧力を1気圧 (101,325 Pa)に固定します。ダイアローグの上部には、初期値と現在の 値とが比較してあります。初期値は、このダイアローグを開いた時の 値です。作図条件が変更された時、現在の値が変更され、表示される ことになります。

現在の値が変更した時、既定値とされる図の種類が次の基準にしたがって変更されます。

全次元数	固定変数の数	可能な種類	例
	𝕵♥ノ𝕵		
3	0	2D, <u>3D多面体</u>	Cr
4	1	2D, <u>3D</u> 多面体	Mn-O 等圧下.
5	2	2D, <u>3D多面体</u>	Ca-C-O等温等圧下
			La-Mn-O等温等圧下
6	3	2D, <u>3D</u> 多面体	La-Mn-Zr-O p(O2)=1 気圧
6	2	3D	

表 4.5 構築可能な図の例、既定値に指定される図に下線

💪 CHD Win : MALT Dire	ct < kK/T - In(P/atr	n) - 0 - Mn - Zr - La 系 >			IX	
ファイル(E) 編集(E)	- プロジェクト( <u>P</u> ) 表	表√y) 実行(B) 図①	ウィンドー( <u>W)</u> ヘル	l⁄7°( <u>H</u> )	36	
🛛 🖻 r 🚠 🌽 🔎		I 🗹 🖉 🔸 📋 🗖		±   Q @	Q	
カラ(D 100 €ス	クロールノィ	▶ マデ① 2000	€ × 500	♦ Y1 500	•	
			固定値0	)選定		×
作図条件の設定/固定の	指定		× 固定対象	₿(D)		
現在の系			0 次元	;変数( <u>D</u> )	<ul> <li>化合物</li> </ul>	)( <u>C</u> )
kl	<td>Mn - Zr - La 系</td> <td>固定方法</td> <td>£</td> <td></td> <td></td>	Mn - Zr - La 系	固定方法	£		
項目	元の値	現在の値		log(活量)固	定	•
全次元数	6	6	候補(A)			
固定次元数	2	2	_	0 (g) 02 (gs)		
1200917	3/次元16学小7	フッキル区 3/天元1日子ホテフッキル	2	03 (g) Mn (g)		
				MnO (g) Zr (g)		
次元変数の指定 固定の	の指定 図の選択			ZrO (g)		-
固定値のリ	2r@			++**++	-71.1+11.4	
				まだ決ます	っしはせん。	, 
					p	.0
			<b>√</b> 0	XK® X ₹	fャンセル(E)	<b>?</b> ∿⊮7°( <u>H</u> )
追加(4	4) 変更( <u>C</u> ) 削	除( <u>D</u> )				
	キャンセル(E)					
生成すべき	断面(S)					
( t <sub>i</sub> t <sub>i</sub> ( 0)	C 一断面(1)	○ 多斯面②				
	<b>1</b>	e 1			-	
_ ✓ OK	× ++)+	<sup>1</sup> 7 \17				

図4.10 固定値の選定ダイアローグでの化学ポテンシャルの固定

ページ

1. 次元変数の指定

熱力学的示強変数は二つのカテゴリー、すなわち、化学ポテ ンシャルと温度圧力などの他の変数、に分類できます。ここ では非化学ポテンシャルについてその変数を固定するか否か を指定します。

- 方法:値を固定するには、"固定"をチェックして、右側で編 集します。固定を取り消すには、"固定せず"をチェ ックします。編集フィールドの値は消えます。
  - (1) 温度 : 既定値 = 298.15 K に固定
  - (2) 圧力 : 既定値 = 1 atm に固定
- 2. 固定の指定
  - "固定値"の現在のリストは、固定の指定ページにあります。
    - 名前:選択された化学種、化学種の線形結合
    - 種類:固定方法の種類
  - 現在の設定の変更には"追加,""変更","削除"および"キャン ッセル"ボタンをクリックします。
    - 追加: "固定値の選定"ダイアローグ(図4.10)が現れま す。固定は次元変数、化合物の中から行えます。

作図条件の設定/図の選択 現在の系	7	×
kK/	'T - In(P/atm) - O - Mn - 3	Zr - La 系
項目	元の値	現在の値
全次元数	6	6
固定次元数	2	3
図のタイプ	3次元化学ポテンシャル国	3次元多面体図
X たま 飯の / お走 ( 回走の / 図の タイブ ①     ③ 次元 多面 体図     座標の 選択 (M)     ① ( の M h)     ① ( ひ こ )     ① ( ひ し a )     ⑦ ( ひ し a )     ⑦ ( ひ し a )     ⑦ ( ひ し a )     ⑦ ( ひ し a )     ⑦ ( ひ し a )     ⑦ ( ひ し a )     ⑦ ( ひ し a )     ⑦ ( ひ し a )     ⑦ ( ひ し a )		
✓ OK	🗙 キャンセル	? ^ルフ°

図4.11 作図条件の設定

次元変数が選択された場合、ひとつの固定に対 し、ひとつの次元のみ指定できます。

化合物を選択した場合には、化合物の線形結合を 選択できます。このために、ひとつの化学種を選 択すると係数ダイアローグが現れ、線形式の係数 を入力するよう促されます。係数を入力すると、 現在の線形式が候補リストの下に表示されます。 固定する値はダイアローグの下部で入力します。

- 変更: 最初に、変更すべき固定値リストの行を選定しま す。それから、変更ボタンをクリックします。
- 削除: 最初に、削除すべき行を選んで、削除ボタンをク リックします。
- キャンセル: 現在のダイアローグ表示中に変更された値 をキャンセルし元の値に戻します。
- 固定に関する変更が行われる度に、作図条件の設定ダイアロ ーグの上部に示されている現在の設定情報が更新されます。

生成すべき断面

望むなら、断面に関連するページをこの作図条件の設定に加 えることができます。
なし(既定値):

一断面

多断面

"一断面" あるいは "多断面"をキャンセルするには"なし"を選びます。

図の選択を最初に行ってから、断面条件の設定をすることが 重要です。

3. 図の選択

図のタイプと座標とを選定します。

化学ポテンシャル図のタイプはコンボボックスに提示してあ るものから選択します。典型的なイメージが選定したタイプ に対して示されます。

座標の選定は既定値として設定されている座標を変更するという形で行われます。図のタイプの既定値が設定されるたびに、既定値の座標が同時に選定され直します。最初の座標がX軸で、2番目がY軸、3番目がZ軸となります。2次元図に対しても3座標を選ぶ必要があります。3番目の座標は、多角形の裏表を判断する時に必要となるため必ず指定して下さい。変更するには次のボタンをクリックします。

変更

デフォルト

キャンセル

下向き・上向き矢印を用いて選択行を下の行あるいは上の行 に変更できます。

一断面、多断面、補助線

これらは、4.7節で説明されます。

## デフォルトファイルとしての指定

現在もちいている熱力学データを"デフォルトファイル"メニュを選択 した時に読み込ませるファイルとして指定します。

# 4.6 メニュ "表示"

プロジェクトの現状

プロジェクトの現在の状況が図4.12に示したダイアローグに表示され ます。図を構築するための基本的情報がリストアップされています。

🕋 DCHDPrjct	
	プロジェクトの現状
項目	現状
Graph	
GraphView	k K/T - In (P/atm) - O - Mn - Zr - La 系
TheSpace	k K/T - In (P/atm) - O - Mn - Zr - La 系
DataSource	Malt for Windows Data file format
DataSourceType	
DataSourceName	MALT Direct
DataSourceStatus	コンパイル済み
SystemComponent	デフォルト選択
ChargedSpecies	ナシ
CompoundsSelecte	自動選択
全ての凝縮相	.True.
個々の気相化学種	.False.
気体混合物	.False.
溶液化学種	.True.
SelectedCompound	12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23
<b>PhaseOrganization</b>	そのまま
FixedPlanes	選択済み
FixedPlaneList	TDimensionPlane;1;0.0132;2 TDimensionPla
Can be Calculated	.True.
CoordinatesSelecti	テウォルト座標の設定
CoordinatesFactorF	.False.
DiagramTypeSelect	デフォルト図が設定
DiagramStatus	ナシ
DiagramSize	標準サイス <sup>®</sup>
DiagramChangeSize	サイズ再調整
DiagramColor	デフォルト色
PolygonPaintMode	座標値に基づく三色

図4.12 プロジェクト現状

化合物リスト

化合物情報および化学ポテンシャル図を構築するのに必要な特性がリストとして与えられています。図 4.13で示すように、化合物リストフォームは化合物の数値データを表示する数ページから構成されています。最初の"化合物"ページでは以下の値を示します。

・化合物リスト							_ 🗆 ×
化合物リスト	特定化合物 / 次元	熱化学表					
1	🔹 02 (gs)						
tempearture	Gibbsenergy	constant	coef1	coef2	coef3	coef4	coef5
0.2982	-24.6460	-24.6592	0.0000	-1.0000	2.0000	0.0000	0.0000
0.3000	-24.6461	-24.6811	-0.0066	-1.0000	2.0000	0.0000	0.0000
0.4000	-24.7849	-25.7019	-0.3615	-1.0000	2.0000	0.0000	0.0000
0.5000	-25.0501	-26.5213	-0.7290	-1.0000	2.0000	0.0000	0.0000
0.6000	-25.3525	-27.2169	-1.1108	-1.0000	2.0000	0.0000	0.0000
0.7000	-25.6612	-27.8230	-1.5041	-1.0000	2.0000	0.0000	0.0000
0.8000	-25.9640	-28.3603	-1.9066	-1.0000	2.0000	0.0000	0.0000
0.9000	-26.2560	-28.8431	-2.3165	-1.0000	2.0000	0.0000	0.0000
1.0000	-26.5357	-29.2815	-2.7327	-1.0000	2.0000	0.0000	0.0000
1.1000	-26.8026	-29.6831	-3.1541	-1.0000	2.0000	0.0000	0.0000
1.2000	-27.0572	-30.0539	-3.5802	-1.0000	2.0000	0.0000	0.0000
1.3000	-27.3001	-30.3983	-4.0105	-1.0000	2.0000	0.0000	0.0000
1.4000	-27.5321	-30.7199	-4.4446	-1.0000	2.0000	0.0000	0.0000
1.5000	-27.7539	-31.0219	-4.8822	-1.0000	2.0000	0.0000	0.0000
1.6000	-27.9663	-31.3065	-5.3232	-1.0000	2.0000	0.0000	0.0000
1.7000	-28.1700	-31.5757	-5.7674	-1.0000	2.0000	0.0000	0.0000
1.8000	-28.3656	-31.8314	-6.2146	-1.0000	2.0000	0.0000	0.0000
1.9000	-28.5538	-32.0747	-6.6647	-1.0000	2.0000	0.0000	0.0000
2.0000	-28.7350	-32.3071	-7.1177	-1.0000	2.0000	0.0000	0.0000
<u> ا</u>							►
				? Help	Ð		

図4.15 温度の関数としての熱力学表

Name	化学種の名前
G(T)/RT	直前に指定された温度でのGibbsエネルギー値
DH298	298.15 Kにおける生成エンタルピー変化
DG298	298.15 Kにおける生成ギブズエネルギー変化
S298	298.15 Kにおけるエントロピー
Ν	高温相数
Const	

Coef1 to Coef5

MALTダイレクトで与えられた熱力学データについては、298.15 Kでの 値は掲載されません。

Const(定数)と係数は次の式に対する値が入ります。

 $- s/R = (-\Delta H/R) \ 1/T - \log P + l \ \mu(A)/RT + m \ \mu(B)/RT + n \ \mu(C)/RT \qquad [4.1]$ 

ここに - s/R は 定数であり- $\Delta H/R$  が係数1 (coef 1) となります。これ らの値は直前に指定された温度での値です。 Coef 2 は気相化学種に対 しては1で、凝縮相については0です。 Coef 3 以降は化学量論数です。

化合物リスト	🚅 化合物リスト 📃 🗆 🗾
化合物リスト 特定化合物 次元   熱化学表	化合物リスト 特定化合物 次元 熱化学表
0       ★         *TPLane Properteis**       ▲         Name       : 0 (g)         Dimen       : 6         IndDimen       : 2         Coefficients       : -29.968, -1.000, 1.000, 0, 0,         SumOfCoefficients: 1       :         Components       : F F T F F F >         ComponentNumber: 3       TotalComponents: 1         Constant       : -19.3572441430704         IsFixed       : False.         Value       : 0         IsIncluded       : False.         Value       : 0         IsDummy       : False.         ItemsNumber       : 1         NonFlatnesses       : T T F F F F >         *TPhase Properteis*       *         Temp       : 0.29815         Entropy       : 9.9680919260425         GibbsEnergy       : -418.843771307107         Stoichiometries       : mil         *TCompound Properteis *       •	Image: State Sta

図4.14 化合物と次元変数の情報

"特定化合物"と"次元"のページでは、それぞれの化合物および次元に ついての情報が図 4.14にように示されます。これらの情報は図の構築 に使われます。対象とする化合物、次元は番号で選定できます。

"熱化学表"のページは、ギブズエネルギー、式4.1の定数と係数を温度の関数として与えます。対象とする化合物は、番号で指定します。

これらのリストに用いられているフォントは"メッセージ用フォント "メニュ(以下で詳述)で変更できます。

## グラフインスペクター

どのような種類の図でも化学ポテンシャル空間におけるグラフに基礎 をおいています。グラフは、頂点、稜、ファセットによって特徴づけ られます。更に、平面(化合物)情報についても与えられます。 頂点はそれぞれの頂点を構成する平面と一意的にきまる化学ポテンシ ャル値によって特徴づけられます。

📥 CHD Win : MALT Direct < kK/T - In(P/atm) - O - Mn - Zr - La 💶 🔳 🗶			
🖕 平衡点リスト:Mn304 (c)/ ZrO2 (c)/ LaMn03 (c)/	💣 化学末 テンシャル	表	×
Mn304 (c) Zr02 (c) LaMn03 (c)	vln304 (c)/ Zr0	)2 (c)/ LaMr	103
D:ln(P/atm)(0.013) D:kK/T(3.354) log P(O2 (gs)) at 0.0000	化合物名	log (a)	
*TPLane Properteis** Name : D:In(P/atm)(0.013)	Dim:Temperatu	1273.00	
Dimen :6 IndDimen :2	Dim:Pressure	1.01325	
Coefficients : 0, 1.000, 0, 0, 0, 0 SupoffCoefficients 0	Dim:0	-13.62	-
Components : <ftfff></ftfff>	Dim:Mn	-36.33	
	Dim:Zr	-88.31	
🖆 ゲラフインスベウター 🔄 🛄 🗶	Dim:La	-83.26	
Main Graph	log p(O (g))	-6.97	
	log p(O2 (gs))	0.00	
	log p(O3 (g))	-9.44	
	log p(Mn (g))	-17.49	
1 Mn304 (c)/ Zr02 (c)/ LaMn03 (c)/	log p(MnO (g))	-13.41	
2 2r02 (c)/ LaMn03 (c)/ La22r207 (c)/ 3 La203 (c)/ LaMn03 (c)/ La2Zr207 (c)/	log p(Zr (g))	-52.41	
* 4 ZrO2 (c)/ La2Zr2O7 (c)/ (D:Mn)min/ * 5 La2O3 (c)/ La2Zr2O7 (c)/ (D:Mn)min/	log p(ZrO (g))	-34.19	
* 6 La2O3 (c)/ (D:Mn)min/ (D:Zr)min/ * 7 La2O3 (c)/ LaMnO3 (c)/ (D:Zr)min/	log p(ZrO2 (g))	-18.25	
* 8 Mn3O4 (c)/ LaMnO3 (c)/ (D:Zr)min/	log p(La (g))	-43.31	
* 9 Mn304 (c)/ (D:Zr/min/ (D:La/min/ * 10 (D:Mn)min/ (D:Zr)min/ (D:La)min/	log p(LaO (g))	-23.33	
* 11 ZrO2 (c)/ (D:Mn)min/ (D:La)min/ * 12 Mn3O4 (c)/ ZrO2 (c)/ (D:La)min/	log p(La2O (g))	-58.46	
	log p(La2O2 (g	-39.88	
	log a(Mn (cs))	-12.94	
	log a(MnO_mar	-1.01	
	log a(MnO2 (c)	-1.09	
	log a(Mn2O3 (d	-0.02	
<u>₹ help(H</u> )	log a(Mn304 (d	0.00	

図4.16 グラフインスペクター/平衡点ページ 化学ポテンシャル表と点 リストも同時開いている状態。

図4.16 は平衡点リストを示しています。ここには、平衡に関与する化 合物の名前が列挙されています。ダブルクリックすることによって、 更に詳細なデータが図4.16の点リストフォームと化学ポテンシャル表 に与えられています。

"平衡点リスト"フォームは各化合物の特性を、"化学ポテンシャル表" では数値情報が与えられます。

アステリスク(\*)のついた点情報は、空間の下限を表す仮想平面を含ん だ作為的なものです。

"稜"リストを図 4.17に示します。選択した行の上でダブルクリックすると、ポイントリストフォームが現れ図 4.17のように化学ポテンシャル値のリストを与えます。"ポイントリスト"フォームの行の上でダブ



図4.17 グラフインスペクター/ 稜ページとポ イントリストフォーム

ルクリックすると平衡点に関する情報が"化学ポテンシャル"表と"平 衡点リスト"フォームに同じように表示されます。

グラフインスペクターの"面"ページは面のリストを示します。面はそ れぞれの多角形に帰属させられた色でペイントされているため、この 色もリストに提示されています。 面リスト上の行をクリックすると、 対象としている図の当該面が透明化されます。他の面をクリックする と、その面が透明になり、前の面は再び色づけられます。図が再描画 される時には、透明化の設定は解消され、全ての面が色づけされます。

グラフインスペクターの化合物ページでは、図の中で表示されている 化合物のリストを示します。それぞれの化合物について色が帰属され ています。リスト中の化合物をクリックすると、その化合物に関連す る全ての領域が透明化されます。但しグラフ(多面体)のフレーム(稜) は透明化されずに表示されます。

3次元図においては、この機能は図の中の多面体の幾何学的特徴を見 極めるのに便利です。この透明化の指定は、その後の図の操作に対し ても維持されます。3次元図における典型的な手続きの中で、この透明化と回転が、図の奥に位置する幾何学的特徴を見極めるのに適しています。



図4.18 メインフォームにドッキングしたグラフインスペクタ/面ページ



図4.19 メインフォームにドッキングしたグラフインスペクター/化合物

化学ポテンシャル表;ポイントリストフォーム

化学ポテンシャル表はタッチモードから呼び出すことができます。ま た、グラフインスペクターからの選択で呼び出すことができます。

化学ポテンシャル表のリスト項目は二つの方法で選定することができ ます。ひとつは次のグループをチェックして入れるかどうかを決める ことです。

> 空間変数 座標変数

表示点情報

化学種 log(活量)

化学種濃度

空間次元の係数

他の方法は各項目の選択です。このオプションで選択する場合、化合物の選択フォームが図 4.20のように出現します。現在選択されている 項目が、青い行として示されています。

"ポイントリスト"フォームは"化学ポテンシャル"表と同様な機能を持っています。但し、ポイントリストフォームでは複数の平衡点を同時



図4.20 化学ポテンシャル表と各項目の選定オプション/化合物の選定

に示すことができます。表示項目を選定する方法は同じです。化学ポ テンシャル表で選定されると、ポイントリストフォームにも転送され て同じ項目が表示されます。

#### 言語

メッセージ言語は日本語か英語を指定できます。但し、言語オプションを変更した後は、CHDを再スタートする必要があります。

## メッセージフォント

メッセージフォント用としてフォント用のウィンドーズダイアローグ が現われます。このフォントはメインフォーム用およびリストを持つ フォームのフォントとして用いられます。図を描画する時に使われる フォントは"図フォント"サブメニュで変更できます (4.8節参照).

### ツールバー

ツールバーに対しては次のオプションがあります。

- 1) ツールバーをクールバーバーに格納するか外に出す。
- 2) ツールボタンに説明用文字を追加するか、除去する。

## 4.7 メニュ "実行"

#### 計算の実行

多くの場合、化学系の熱力学データを読み終わった後には種々のパラ メータに対し、既定値を設定するので、更に設定することなしに計算 を実行できる状態になっています。

計算が成功裏に行われれば、グラフが生成され、グラフインスペクタ ーが利用できます。ここに、グラフとは頂点、稜および面に対する幾 何学的、数値的情報を意味します。計算の後、描画が可能なときは、 線図が示されます。図を示すことができない時は、単に新しいグラフ が利用可能となります。4元素以上からなる系では特にそうです。CHD の機能をフルに利用するためには、固定によって自由度を減らし図を 構築した方が得策です。

作図条件の設定/一断面 「現在の系				×
kK/	T - In(P/atm) - O	– Mn – Zr	- La 系	
項目	元の値		現在の値	T
全次元数	6		6	
固定次元数	3		3	
図のタイプ	3次元多面的	図	3次元多面体図	
断面リスト(L)		םל <b>ס</b>	ロアイル	-
Iog P(O2 (gs)) at 0.000	0	-7°1771	いい ル図の選定(S)	
		X Axis	指定関数	-
				_
		Y Axis	Dim:Temperature	-
<u>追加(A)</u> 変更(C) <u>キャンセル(E)</u>	削除( <u>D</u> )	選択(	U) Dim∷O Dim∷Mn Dim:Zr Dim:La log p(O (g))	•
ок	<b>X</b> ‡e)	·t.l	<b>?</b> \\J.7°	

図4.21 3次元多面体図に対する一断面

#### 一断面

線図が利用可能な場合のみ、断面を利用できます。

対象となる化学種を選んでその化学ポテンシャルを特定の値に固定す ることにより、一断面を図から切り取ることができます。この化学ポ テンシャルの特定により、化学ポテンシャル図の次元がひとつ下がる ことになります。

図 4.21 は作図条件の設定フォームの一断面ページを示します。二つの 部分より構成されています。左側は断面の決定のためであり、"追加", "変更", "削除" および "キャンセル"ボタンをクリックすることによっ て断面情報を編集できます。

断面を決定する方法は、化学ポテンシャルの固定を決める方法と良く 似ています。すなわち、次元変数か化合物タイプを決めてから行われ ます。次元変数に対しては、ひとつの変数のみしか選定できませんが、 化合物タイプに対しては、線形結合として指定できます。更に線形式 の常数も選定できます。

断面の結果は二つの方法で描画されます。



図 4.22 断面用スウィング値の設定と領域範囲指定フォーム

- 1) 対象としている図の上に断面を図示する。
- 断面図を別のパネルに表示する。この表示を実行するためには、 "プロファイル"をチェックする必要があります。

断面用の補助線は3次元多面体図に対してのみ示すことができます。 "断面値の調整<sup>\*</sup>をチェックすると、断面値を変更できる小さなフォームが現れます。

断面値は、スウィング値の設定フォーム内のスクロールバーを移動さ せることで変更できます。このスクロールバーは与えられた最大値と 最小値の間で変化します。これらの最大値、最小値はスウィング値の 設定フォームの最大値、最小値の表示部分で右クリックすることで変 更することができます。

## プロファイ図

3次元多面体図に対する追加の図はプロファイル図と呼ばれていま す。これは、化学ポテンシャルの関数として化学ポテンシャルの変化 を示すものです。"X"軸として、化学ポテンシャルのひとつを選ぶこ とができます。この選択は"選択"ボタンを押すことでできます。ある

🚰 CHD Win : MALT Direct < kK/T - In(P/atm) - 0 - Mn - Zr - La 茶 >	
] ファイルKE) 編集(E) プロジェクト(E) 表示(V) 実行(R) 図(D) ウィンド	-( <u>W</u> ) ^/l/7*(H)
作図条件の設定/多断面	I de Q de Q 77/9≥ 100
$\frac{39.4\pm00\%}{100} = 10.8\%$	500 🗣 YÌ 500 🔹 💵 街 📴 '
	.m; / -298.10 K
全次元数 6 6	$\mu$ (Mn)/RT
固定次元数 2 2	00 -100 0
図のタイプ 3次元化学ポテンシャル図 3次元化学ポテンシャル図	<b>多くの断面</b> ■ 国际対象(1)
	<ul> <li>○ 次元変数①</li> <li>○ 化合物②</li> </ul>
- 固定値のリスト(L)	
20断面 _	log(活量)固定 ▼
	候補(A)
	0 (g) 02 (gs)
追加(A) 変更(C) 削除(D)	03 (g) Mn (g)
キャンセル(E)	Zr (g) Zr (c)
7オームの選択(E)	7r02 (g)
<ul> <li>図はA-1/1とAANUE/</li> <li>図はA-1/1とAANUE/</li> </ul>	log P(O2 (gs))[-500.0/0.0;50.0]
© 全図を一ブレーンに格納(Q)	
✓ UK ¥ ++/2// ? 4//7°	

図4.24 3次元図に対する多断面

いは、化学ポテンシャル空間の距離を選ぶことができる。この場合、 距離は自動的に計算され、更に指定をする必要はありません。

"Y"軸として、複数の値をX軸に対してプロットすることができます。 この選択は"選択"ボタンをクリックして次にポップアップメニュを表示させることでできます。

> 空間変数 座標変数 表示点情報 化学種 log (活量) 化学種濃度 空間次元の係数 各項目の選定 終了 化学ポテンシャル表

これは、化学ポテンシャル表のポップアップメニュと同じです。この メニュ項目のどれかが選定されると、候補となる項目が青い線で示さ れます。青い線上でクリックすることによって選択を変更できます。

### 断面図

3次元図が対象の場合には、プロファイル図の代わりに断面図が構築 されます。図 4.23 に示されているよう断面 2 D線図あるいは断面 3 D 線図が用いられます。

座標としては対象とする線図同様どのような座標でも選ぶことができ ます。ただし、右側に座標として提示されているものの中から選ぶこ とを推奨されます。この場合には異常な様相がでることはありません。

#### 一断面のスウィング

スウィング値の設定フォームが現れ、断面値の変更が可能となります。

#### 多断面

複数の断面図を設定できます。断面値は、最大値、最小値およびステ ップ値によって決められます。

得られた断面図はそれぞれのフォームに表示されます。これらのフォ ームは互いにドッキングできるし、メインフォームにもドッキングで きます。

これらのフォームを削除するには、リストの中の断面情報を"削除"ボ タンをクリックすることで実現されます。

## 4.8 メニュ "図"

#### 範囲

通常の手続きでは、計算上で得られた頂点の全てが表示されるように、 表示範囲が自動的に設定されます。この表示範囲は"範囲"メニュを使 うことによって編集することができます。

図 4.25 に範囲の指定ダイアローグを示します。"データ最大値"と"デ ータ最小値"は得られた頂点のデータから計算されます。範囲下限、範 囲上限、ステップ幅、ファクターがそれぞれの軸に対して編集できま

	x:(D:Mn)	y:(D:Zr)	z:(D:La)
データ最小値	-236.0547	-488.2822	-384.3630
データ最大値	-3.8499	-4.6894	-6.8435
範囲下限	-300.0000	-550.0000	-450.0000
範囲上限	50.0000	50.0000	50.0000
ステップ幅	50.0000	50.0000	50.0000
779%-	0.5000	0.2500	1.0000
			47 24238010
<b>√</b> OK	( <u>()</u> × ++	-)tul (E)	<u>?</u> ^/l/フ°( <u>H</u> )
<b>√</b> OK	<u>(K)</u> × +t	-)th(E)	<u>?</u> ^⊮フ°( <u>H</u> )

図 4.25 範囲ダイアローグ(a) オプション非表示, (b) オプション表示

す。表示ファクターは、軸同士を適切な比で表示できるように自動的 に決められますが、編集可能です。

ダイアローグの下部には、"オプション表示/非表示"ボタンがありま す。"オプション表示"ボタンをクリックすると、図4.25(b)のようにオ プションが表示されます。二つのオプションが用意されていて、ひと つは範囲上下限に関するものであり、他は表示ファクターに関するも のです。このオプションをクリックすると、次の図の構築時にオプシ ョンが有効になります。チェックされていない時は、範囲上下限およ び表示ファクターはその都度自動的に決められます。

回転

3次元図は、図の座標[u, v, w]からスクリーン座標[X,Y]への変換マトリックスを用いて、表示パネル上にプロットされます。;

3次元図の	回転		×
	X車曲(&A)	Y <b>軸</b> (&B)	Z軸(&C)
横軸(&H)	1.0000	0.0000	-0.5000
縦軸(&∨)	0.0000	1.0000	-0.2000
奥行	0.4402	0.1761	0.8805
(補軸(円) (縦軸(型)			
一元に戻す	-( <u>P)</u>	<u> </u>	フォルト(E)
🗸 ок	<b>×</b> \$++)	·tu	<b>?</b> ^///7°

図4.26回転ダイアローグ

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} a11 & a21 & a31 \\ a12 & a22 & a32 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}$$
[4.2]

マトリックスの既定値は次の通りです。

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -0.5 \\ 0 & 1 & -0.2 \end{pmatrix}$$
 [4.3]

図の回転はこのマトリックス値を変更することで行われます。図 4.26 のように、マトリックス値はダイアローグ上部および各軸に対する二 つのスピン編集フィールドに表示されています。このスピン編集値は 右側のスクロールバーによっても変更できます。値を変更するそれぞ れの動作に対して、情報が現在の表示パネルへ伝わり、対象となる図 の回転後の図が表示されます。

下部の"回転"ページには X, Y, おるいは Z 軸に対して回転操作が現在 表示されている図に対して施されます。

"元に戻す"ボタンは、以前に格納されていた値に戻します。

"デフォルト"ボタンは、値を式[4.3]で与えられている既定値に戻します。

項目	元の値	 現在の値	T
全次元数	5	5	1
固定次元数	2	2	
図のタイプ	3次元多面体図	3次元多面体図	
1		選択すべき混合相( <u>M</u> )  Edit1	

図4.27 作図条件の設定フォーム中の補助線ページ

### 座標の変更

"作図条件の設定"フォーム中の"図の選択"ページ<sup>\*</sup>において、座標を 変更できます。

## 表示モード

図が表示パネル上に描画されている時、複数の表示モードが利用可能 となります。

通常描画モードでは単にカーソルの位置をステータスラインに表示します。

"タッチ図"モードでは、図上でタッチした点に関連した化学ポテンシャル表を表示します。これは表がみえる面に対してのみ有効です。空間次元の情報はステータスラインにも表示され、更に詳細な情報は化学ポテンシャル表に表示されます。

"線の描画"モードでは、3次元多面体図の上に線を引きます。個々の ポイントを集めて、プロファイル図として表示することができます。 多面体の上でクリックすると新しい点を追加し、ダブルクリックする とそのラインを終了します。プロファイル図はラインを引いた後に表 示されます。集められた点はポイントリストフォームに表示されます。 描かれた線を削除するには、"一断面"メニュを選択して、リスト中の 該当する項目を"削除"ボタンを押すことでできます。

"位置"モードでは、図の位置あるいは図に関連したテキストの位置を 変更します。このモードを選択した後、カーソルを対象とする図ある いはテキストのところへ移動させます。図の場合、青い枠が図の枠に 沿って表示されます。青枠の上部バーにもっていくと、カーソルの形 が指の形に変わり、左クリックと移動によってドラッグできます。上 部バー上でダブルクリックすると、図が最大化されます。最大化され た図においてダブルクリックすると、以前の大きさに戻ります。角で は、4角形の形を変更できます。テキスト文字については、位置だけ が変えられます。代わりに、"図中文字のフォント"メニュでテキスト 文字の大きさを変更できます。

### 図の大きさ

表示パネルサイズに対する図の大きさは、最大化、標準サイズ、任意 の大きさから選択できます。

"最大化"では、どのような形でも、図の大きさを目一杯使います。 "標準サイズ"では、高さと幅の比として典型的な値に基づいています。 "任意の大きさ"では、"位置"表示モードをスタートさせます。

#### サイズ再調整

表示パネルのサイズ再調整に対応すべき図の大きさとして、再調整を 行う方式と行わない方式とから選ぶことができます。

"再調整する"選択では、表示パネルが変更する度に図の大きさが変更 されます。例えば、図の大きさとして標準サイズを選定されている場 合、図の大きさは常に再調整され、新しい表示パネルの大きさにあっ た標準サイズとなります。他方、"再調整しない"場合には、大きさの 変更はなされず、パネルが変化しても図の変更はありません。その結 果、図の部分が、枠によって覆われることもありえます。このような 場合、水平並びに垂直のスクロールバーを使って表示されていない部 分をみることができます。

#### 図の拡大/縮小

通常描画モードでは、サイズは表示パネルサイズに対し相対的に決め られます。この状態をファクター100をもつ大きさと定義します。表示 ファクターの変更にはいくつかの方法があります。

- 縮小:縮小ツールボタンをクリックして縮小モードを選択します、 あるいは"縮小"メニュを最初に選んでから図の上でクリックする と、図の大きさが半分になります。さらにクリックすると更に半分 となります。この動作を止めるには、縮小ツールボタンを再びクリ ックする必要があります。
- 2) 拡大:このモードでは、図の大きさが2倍になります。
- 3) 拡大縮小: このツールボタンをクリックすると、表示ファクターを、 メインツールバー内にあるスクロールバーを操作することで変更 できます。図の中でクリックすると、表示の中心がクリックしたポ イントに移動します。あるポイント付近を拡大するには、最初にそ のポイントをクリックします。そうすると、図の中心がその点に移 動するので、それから、スクロールバーを操作してその点を中心に 拡大あるいは縮小を行います。
- "ズーム"ツールバーには、表示ファクター用のコンボボックスが用 意されています。リストされているファクターの中から図のサイズ を選びます。
- 5) 不適切だった拡大・縮小操作から回復するために二つのボタンが用意されています。ひとつは、初期位置ツールボタンであり、他は"デフォルト位置"ツールボタンです。 拡大、縮小、拡大/縮小の表示モードが開始された時の図の位置大きさが、初期値として格納されます。"初期位置"ツールボタンはこの格納されている情報を呼び戻します。ズームモードから出るとこの値は更新されてしまうので注意する必要があります。"デフォルト位置"ツールボタンは標準サイズと標準位置を呼び戻します。

#### 図の色

基本的には、図中の多面体は、カラーか白黒かの2種類の方法で色づけされます。これは図の色メニュで行うことができます。

### 図中文字のフォント



図4.28 Ca-O-C 系におけるCO<sub>2</sub>等分圧補助線

フォント選択用のウィンドーズダイアローグが現れ、図のフォントと 決めることができます。選択されたフォントは全ての図に共通であり、 CHDWin.ini ファイルに保存されます。

#### 補助線

2次元図あるいは3次元多面体図が表示されている時、補助線を引く ことができます。図4.27 に作図条件の作成フォーム中の"補助線"ページを示します。

"追加"ボタンをクリックすると、補助線フォームが現れます。これは 基本的には多断面フォームと同じです。設定は、次元変数の選定か、 化合物の線形結合を選ぶことで行われます。対象とする化学ポテンシ ャルが決まると、最大値、最小値、ステップ幅に対するデフォルト値 が設定されます。これらの値をユーザーは変更することもできます。

補助線は図の全ての領域で図示されます。但し、混合相が含まれてい る場合には、補助線を選定した混合物に限定するのか、全ての領域に わたって行うのかを選択できます。この指定は、ページの右側でなさ れます。 オプション

現在のところ、オプションとしては、多面体の配色について利用可能 です。図 4.29に示すように現在 5 つの配色モードがあります。

- 1) 座標にもとづいた3色配色
- 2) 空間次元係数に基づいた3色配色
- 3) 15色利用: 順次
- 4) 15色利用:事前選定
- 5) 白黒

3 色配色は、あらかじめ選んだ3 色と多角形に関連した三つの係数に よって決められます。座標値に基づいた3 色配色では、座標系におけ る多角形面の勾配が用いられます。空間次元係数に基づく3 色配色で は、化合物の化学量論数が代わりに用いられます。このモードでは、 ある化合物はいつも同じ色で表示されます。

色の変更は、変更すべき色の上でダブルクリックするか、"色の変更" ボタンをクリックすることで行えます。

色の明度は、"明度"インデックスを0から255までの値で変更するこ



図4.29 多面体の色づけを決める図の操作フォーム。No.1,座標にもとづいた 3 色配色

とで調整できます。

第2のモードを選択すると、各化合物は一連の図の構築で同じ色をつけ



図4.30 多面体の配色を決める図の操作フォーム(a) No.2, 空間次元係数に基

ることができます。図4.30で、"化合物の表示"ボタンを使うと、左側 に各化合物の現在の色が表示されます。

15色はユーザーが事前に決めることができます。既定値は、次の色 から構成されています。緑、青、赤、黄、水色、深紅,ライム、マロー ン、ネイビー、オリーブ、紫、銀、チアル、暗い緑、空色、クリーム 色

ユーザーが決めた色はCHDWin.iniファイルに保存されます。

"順次"モードでは、多角形のリストに対して、ひとつずつ配色してい きます。このモードでは多角形と化合物との関係はチェックされませ ん。

各化合物に選定した色を与えたい時には、"事前選定"モードを選択す るほうがよいでしょう。このモードでは二つの場ボタンが用意されて います。"15色による配色"バタンは与えられている15色を系内の 化合物に順次配色していきます。

"事前選定"モードは特定の化合物に選定した色を付けるのに有用です。

## 4.9 メニュ "ウィンドー"

隠れたフォームの表示

CHDWin では多数のフォームを使用しています。ある場合には、他の フォーム特にメインフォームに隠れてしまうことがあります。"隠され たフォームの表示"メニュをクリックすると、フォームのリストがメニ ュ項目として表示されます。そのメニュ項目をクリックすると、その フォームが他のフォームの上に表示されます。フォームが他の場所に ドッキングされていた場合には、このフォームはドッキングがはずれ て表示されます。

## 4.10 メニュ "ヘルプ"

CHDヘルプ

CHD for Windows のヘルプシステムは3つより構成されています。

- 1) メインメニュからCHDヘルプを起動する。
- 2) それぞれのフォームにあるヘルプボタンをクリックする。
- 3) F1 キーをクリックする。

バージョン情報

バージョン情報が表示される。

# 4.11 ポップアップメニュ

いくつかの場面でポップアップメニュが利用できます。

- 1) 表示モードが通常描画モードの場合、図に関するポップアップメニ ュが右クリックで用いることができます。
- 2) 化合物の選定においては、次の項目に対するポップアップメニュが 選択できます。

空間次元
座標
表示点情報
化学種 log(活量)
化学種濃度
空間次元係数
項目の選定
終了

- 3) メインフォームのクールバー内で右クリックをすると、ツールバー に関するポップアップメニュが現れます。
- 4) ファイルを再び開くボタンの右側の下向き矢印をクリックすると ファイルを再開に対するポップアップメニュが現れます。