

# ***CaTCalc XE***

***Chemical and Thermodynamic  
Equilibrium Calculator***

***Expert Edition***

## **User's Manual**

### **Ver. 2.5**

Copyright © 2008-2022 AIST, RICT Inc.

## 著作権

CaTCalc、及び、関連するソフトウェア製品や著作物は（国研）産業技術総合研究所がその排他的著作権を有する所有物であり、全世界においてその権利を有するものです。また、（国研）産業技術総合研究所はCaTCalc、及び、関連する製品や著作物に対して、その改善改良や、それらを提供する排他的権利を有しています。（株）計算熱力学研究所は（国研）産業技術総合研究所からのライセンスを得て、それらの改善改良と提供を行っています。

本ソフトウェアや著作物等は著作権法により保護されており、違法な複製を無許可に行うことは禁じられています。このような著作権により保護された製品の無許可複製は国際著作権法の侵害となりますので、無許可複製を行う、あるいは行うことを許可する個人、または組織は法的な告訴の対象となり得ます。

## 免責事項と利用規約

本ソフトウェア、関連するソフトウェア製品やデータベース並びに操作説明等のドキュメント（以下、「本ソフトウェア等」といいます。）のインストール、使用、複製（以下、総称して「利用」といいます。）は、以下の条件に同意した個人又はグループ（以下、「利用者」といいます。）にのみ許諾されるものとします。尚、以下において、「AIST」と「RICT」は（国研）産業技術総合研究所と（株）計算熱力学研究所を意味するものとします。

1. AISTおよびRICTは、明示的であるか暗示的であるかにかかわらず、本ソフトウェア等のいかなる目的に対する適合性についても表明及び保証を行いません。またAISTおよびRICTは、本ソフトウェア等の品質、性能、欠陥の不存在、コンピューターウイルスの不存在、第三者の権利に対する侵害の不存在、サポートサービス提供、及びその内容等一切について保証を行いません。
2. AISTおよびRICTは、本ソフトウェア等の利用、利用不能、サポートサービスの提供、サポートサービスの不提供により利用者に生じる一切の損害（逸失利益、並びに、事業の中断、事業情報の喪失、人身障害、プライバシーの侵害による損害を含みますが、これらに限られません。）に関して一切の責任を負いません。たとえ、AISTあるいはRICTがこのような損害発生の可能性について事前に知り得ていた場合でも同様です。
3. 利用者が本ソフトウェア等の利用により、AISTあるいはRICTに対し損害（逸失利益、事業の中断、事業情報の喪失、人身障害、プライバシーの侵害による損害を含みますが、これらに限られません。）を与えた場合には、利用者は一切の損害をAISTあるいはRICTに対して賠償するものとします。
4. 利用者は、利用者自身の使用するコンピュータ1台にのみ本ソフトウェアをインストールすることができます。利用者は本ソフトウェアをバックアップまたは保存の目的において複製することができます。利用者は複製物を第三者へ配布することはできません。
5. 利用者は、本ソフトウェア等を利用して得られた副産物の公表又は公開に際しAISTが所有者である本ソフトウェア等を利用して得られたものであることを明記しなければなりません（参照文献は本マニュアルの最後に記載）。
6. 利用者はかかる利用権を第三者に対して譲渡又は再利用許諾することはできません。
7. AISTおよびRICTは、利用者に不正又は不当な行為を認めた場合、利用者の本ソフトウェア等の利用を制限、又は拒絶することがあります。
8. 本利用許諾条件は日本法に準拠するものとします。

# 目次

- I. 概要
- II. インストール法
- III. 基本事項
- IV. 表示画面とメニュー
- V. 各種計算法
- VI. ユーザ定義物質(Material)とユーザ定義関数
- VII. マクロ計算とコンソールモード
- VIII. エラー対処法
- IX. 熱力学データ、及び、データベースについて
- X. 参考文献
- XI. 熱力学データベースの作成
- XII. 第一原理計算データの利用法

# I. 概要

本ソフトウェアは化学熱力学における平衡問題をGibbs Energy最小化法により解くものです。同様なソフトは既に数多く開発されてきましたが、特にセラミックス系の計算において、例えば事前に計算に含める相を指定する必要があるなど気をつけるべき点が多く、よほど使いこなさなければ間違いを犯しやすいという大きな問題がありました。本ソフトはこのような点の改善を主な目的とし、様々な研究で利用できる software toolとして必要な“信頼性と品質、および使い勝手”を重視して開発されたものであり、次のような特徴を有しています。

1. 金属系は勿論、セラミックスや金属間化合物などの系も自動で正しく計算できます。情報落ちなどの数値計算における問題を詳細に検討した信頼性の高いアルゴリズムで微量成分が問題となるガスを含む系や水溶液系などにも強く、一般的な系の計算が正しく出来ます。なお、相の安定性を自動で正しく計算出来ますので、相の事前指定などは不要です。もちろん、相分離や大域的最小化問題についても最新のアルゴリズムで自動で対応します。
2. SGTE形式に準拠した各種の非理想溶液へ対応
3. 統一的な操作性
4. 状態図、様々な特性図、液相面図、多元系のUnivariant-line投影図などの作成機能、Target計算機能、凝固シミュレーションなどの各種計算機能を装備
5. 水溶液モデルへも対応
6. 使いやすい熱力学データ・アセスメント機能。専門的知識の無い材料研究者でも容易に習得できる使いやすさと高い性能を両立させています。



## Ⅱ. インストール法

### 【必要要件】

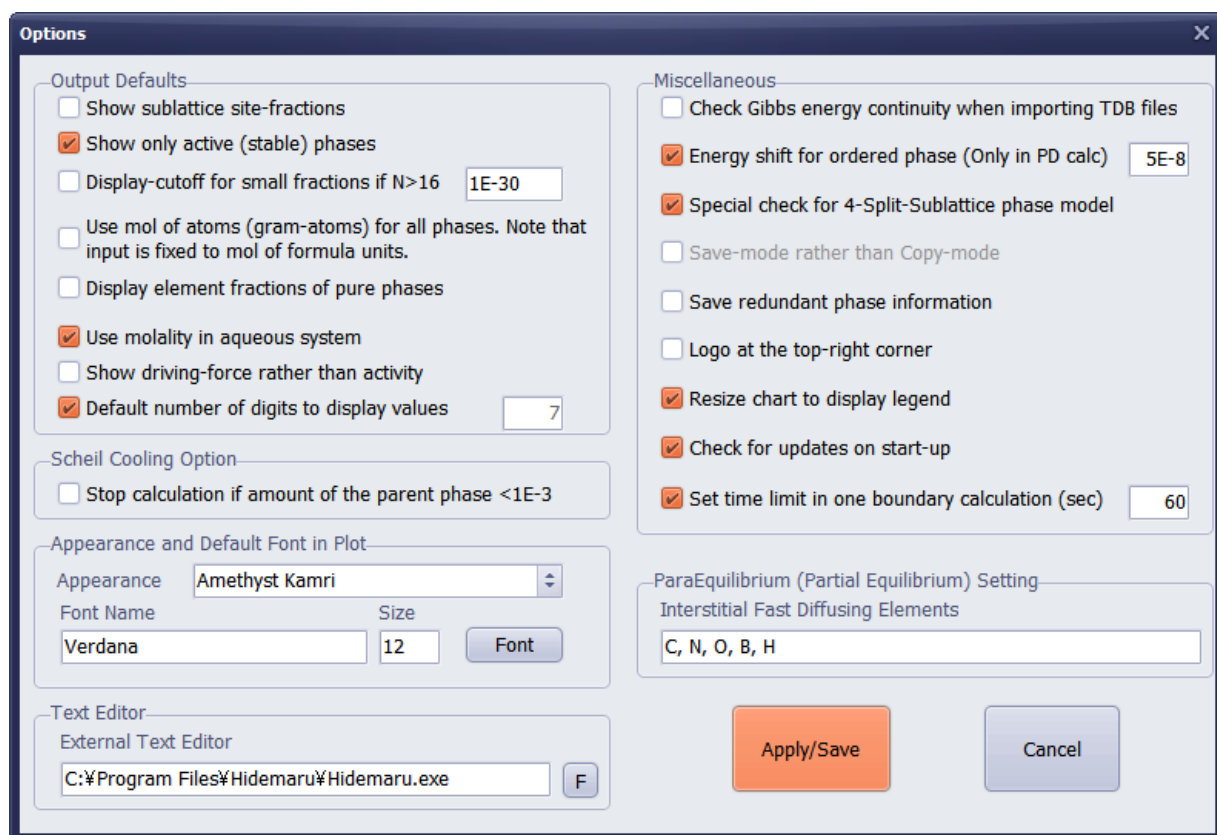
1. OSとしてWindows10以降を推奨。64bit版のみ。
2. ディスプレイ解像度は1280\*728以上。  
\* Windowsの拡大表示機能では問題が出る場合があります。その場合は拡大表示OFFでご利用ください。
3. 必要なHD容量：100MByte程度以上。
4. メモリ：512MByte以上で多いほど良い。
5. Excel®、LibreOffice-Calcなどの表計算ソフト。

### 【インストール手順】

1. 専用のインストーラーを利用します。
2. ユーザフォルダのドキュメントフォルダの中にCaTCalcXEフォルダが作成されます。その中に、以下のような熱力学データや計算結果を保存するフォルダなどが作成されます（無い場合もあります）。  
  
Data： 熱力学データファイルを格納するフォルダ。但し、他の任意のフォルダのデータも利用可能。  
  
Material： Materialファイルを格納  
  
Macro： マクロファイルを格納  
  
Results： 計算結果を格納する標準フォルダ。但し、課題毎に専用フォルダ作成を推奨。
3. ショートカットがデスクトップやスタートメニューに登録されます。
4. Software Activation： 同梱のLicense.datがプログラムと同じフォルダに必要です。また、 dongleの装着が必要です。

### Ⅲ. 基本事項

本ソフトウェアは、主に二つの画面より構成されています。まず、ソフトの外観やFontなどの設定を行うことをお勧めします。起動後、主画面の[File]-[Preference]で設定画面が開きますので、特にAppearanceをお好みに合わせて選んで下さい。



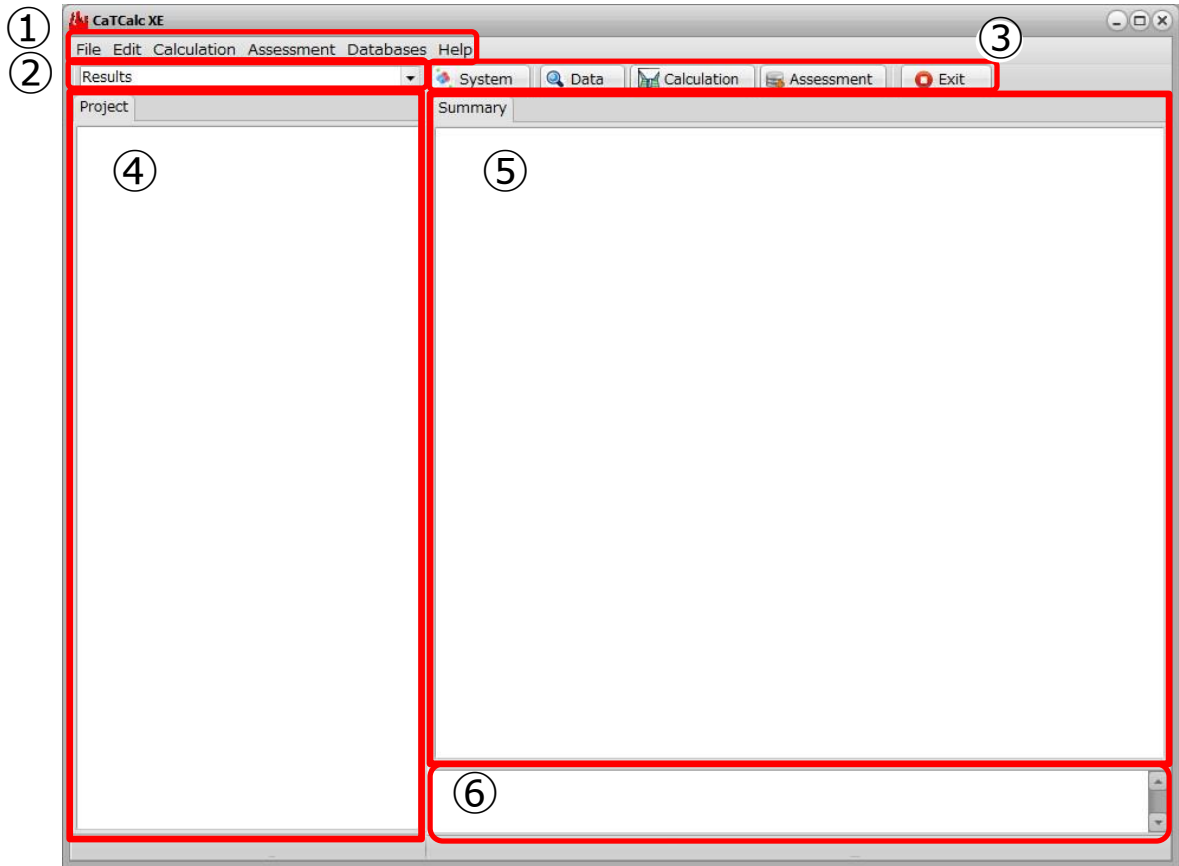
本ソフトの利用に当たっては、マニュアルの参照は基本的に不要となるようにデザインしています。なお、操作が不明なときは「**右ボタンで出現するポップアップメニュー**」をお試ください。多くの機能を設定しています。

また、操作法についてはサンプルのProject計算を参考にしてください。計算結果をダブルクリックしてロードしますと、計算条件も再設定されます。

## IV. 表示画面とメニュー

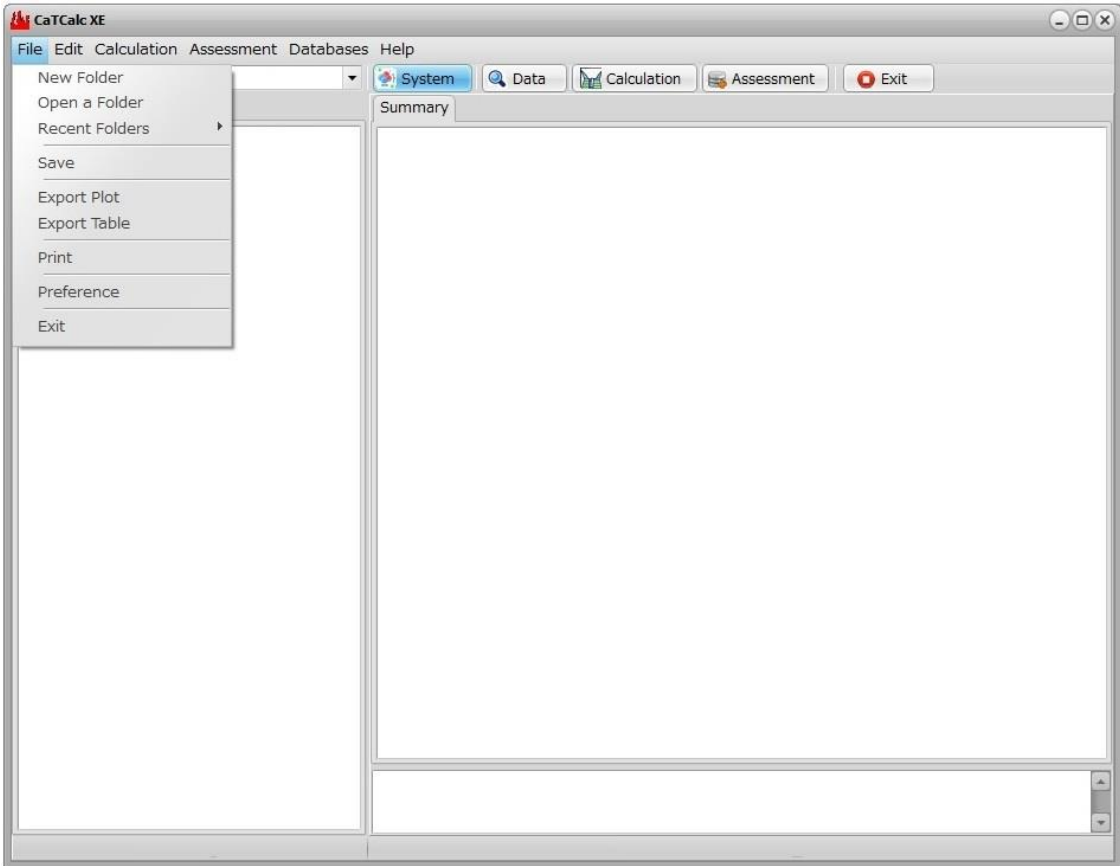
### IV-1. メイン画面

メイン画面の説明：



- ① メニューバー
- ② Projectフォルダのリスト
- ③ アプリケーションメニュー
- ④ Projectパネル：3種類のタブが状況に応じて表示されます。
- ⑤ Viewerパネル：3種類のタブが状況に応じて表示されます。
- ⑥ Noteパネル：計算の補助的情報の表示やメモ

## ①メニューバーの説明



### File

New Folder : 計算結果を保存するフォルダ (Projectフォルダ) を新規作成

Open a Folder : 既存のフォルダをオープン

Recent Folders : 最近使われたフォルダのリスト

Save : 計算結果は自動保存だが、その後のラベルの追加などの編集結果を明示的に保存する場合に使用。ただし、編集結果も通常は自動保存される。

Export Plot : 図のJPEGなどへの出力

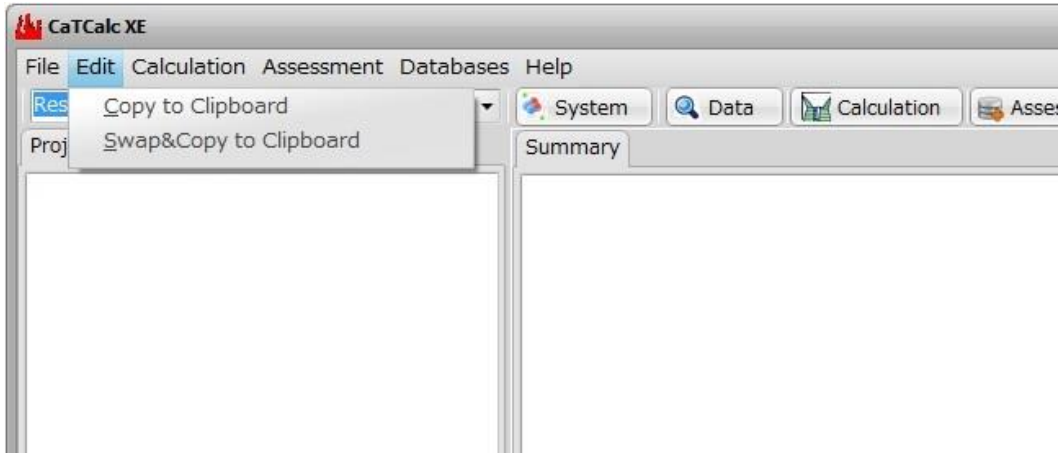
Export Table : 結果の表の他形式への出力

Print : 印刷

Preference : 各種設定 (Option)

Exit : 終了

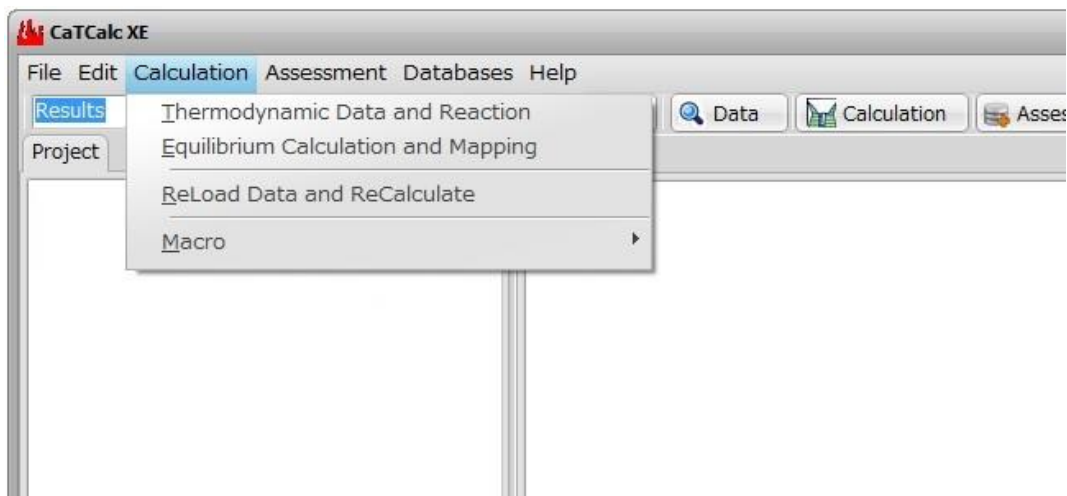
## ①メニューバーの説明



**Edit**（\*注：Editメニューは図表示の場合とリスト表示の場合で変わります）

**Copy to Clipboard**：クリップボードにコピー。図表示では図が、リスト表示ではリストがコピーされる。

**Swap&Copy to Clipboard**：リスト表示の場合に、行列を縦横交換してコピーされる。



### Calculation

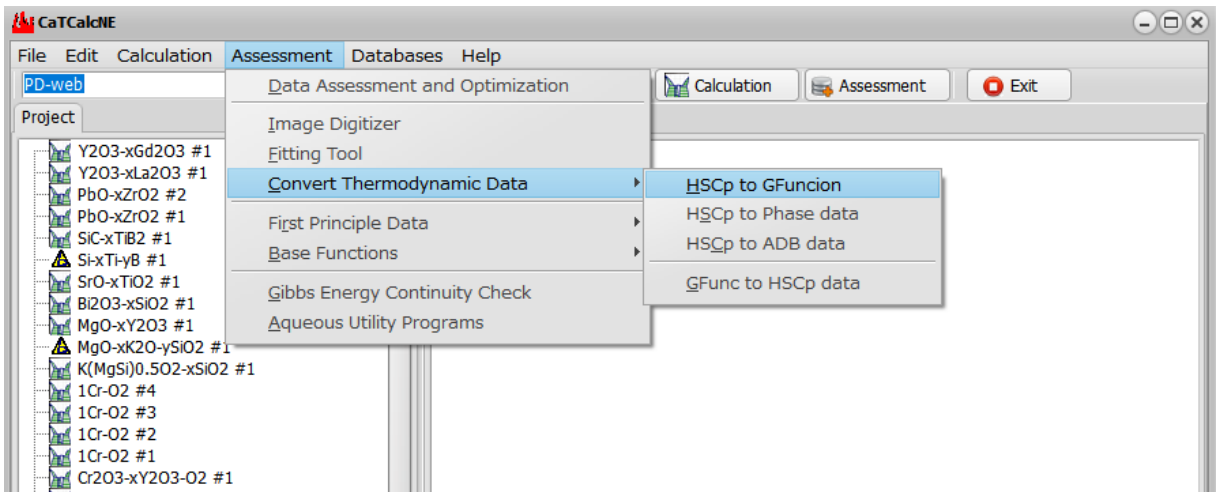
**Thermodynamic Data and Reaction**：アプリケーションバーのDATAボタンと同じ。

**Equilibrium Calculation and Mapping**：アプリケーションバーのCalculationボタンと同じ。

**ReLoad Data and ReCalculate**：同一条件で再計算する。主にデータベース開発で利用。

**Macro**：マクロメニュー

## ①メニューバーの説明



### Assessment

**Data Assessment and Optimization** : アプリケーションバーのassessmentボタンと同じ。

**Image Digitizer** ([詳細説明](#)) : 図からデータを読み込むためのビルトインデジタイザ。他のデジタイザの利用でも可。

**Fitting Tool** ([詳細説明](#)) : クリップボード内のX,Yデータに対して関数近似を行うツール。様々な比熱関数、過剰Gibbsエネルギーを表すRedlich-Kister多項式、熱膨張関数、圧力依存性を表すEOS関数のパラメータ最適化が可能。

**Convert Thermodynamic Data** ([詳細説明](#)) : クリップボード内のEnthalpy、Entropy、比熱の多項式のパラメータのデータをTDB形式のGibbsエネルギー関数やADB形式のパラメータセットに変換するユーティリティ、及び、逆変換のユーティリティ。

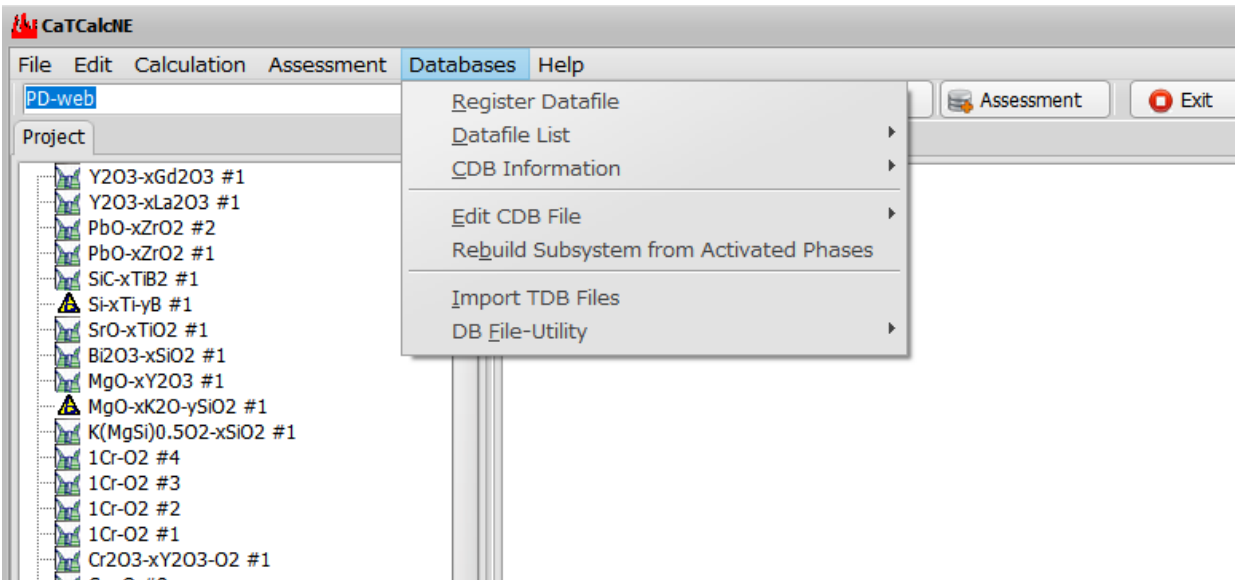
**First Principle Data** : クリップボード内の第一原理計算のeV/atom単位のデータをkJ/mol\_atomに変換するユーティリティ、及び、Debye関数を仮定した場合の比熱やEntropyを推定するユーティリティ。

**Base Functions** : SGTEによる元素の基本的Gibbsエネルギー関数を定義したファイル、及び、幾つかの基本的な化合物のGibbsエネルギー関数を定義したファイルを参照するユーティリティ（後者は暫定版で今のところ未利用）。

**Gibbs Energy Continuity Check** : Gibbsエネルギーが温度分割されているとき、分割点での接続精度が十分かチェックするユーティリティ。差異が大きすぎる場合は修正する必要がある。接続精度は有効数字10桁以上が良い。

**Aqueous Utility Programs** : H2Oの各種熱物性を計算表示。

## ①メニューバーの説明



### Databases

**Register Datafile** : データベースファイルを登録。使用に当たって登録が必要。

**Datafile List** : 登録情報の更新などのサブメニューがある。

**CDB Information** : データベースの情報表示

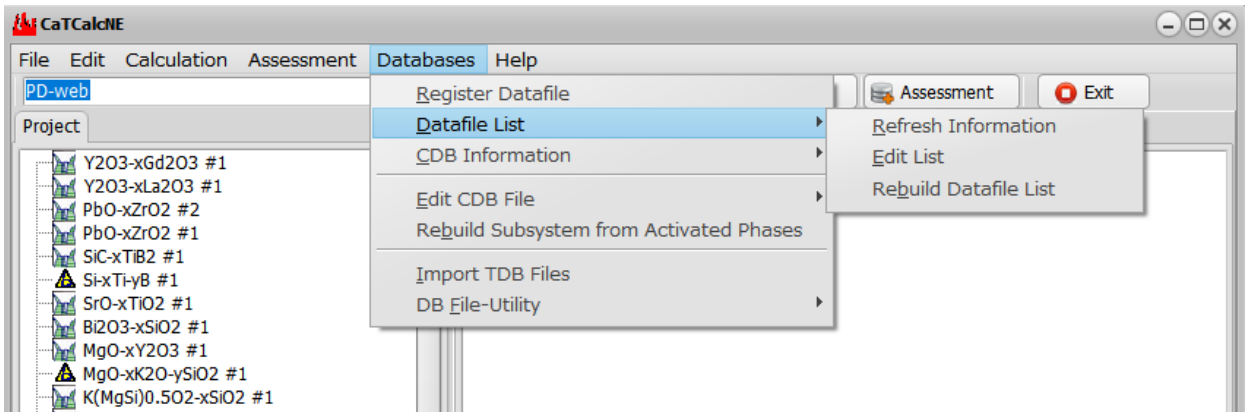
**Edit CDB File** : データベースの編集。サブセット作成など。

**Rebuild Subsystem with Activated Phases** : 計算後、出現した（安定化した）相のみで新たにサブセットのデータベースを作成。専用データベース開発で利用。

**Import TDB Files** : TDB形式のファイルの取り込み。

**DB File-Utility** : 各種ユーティリティ

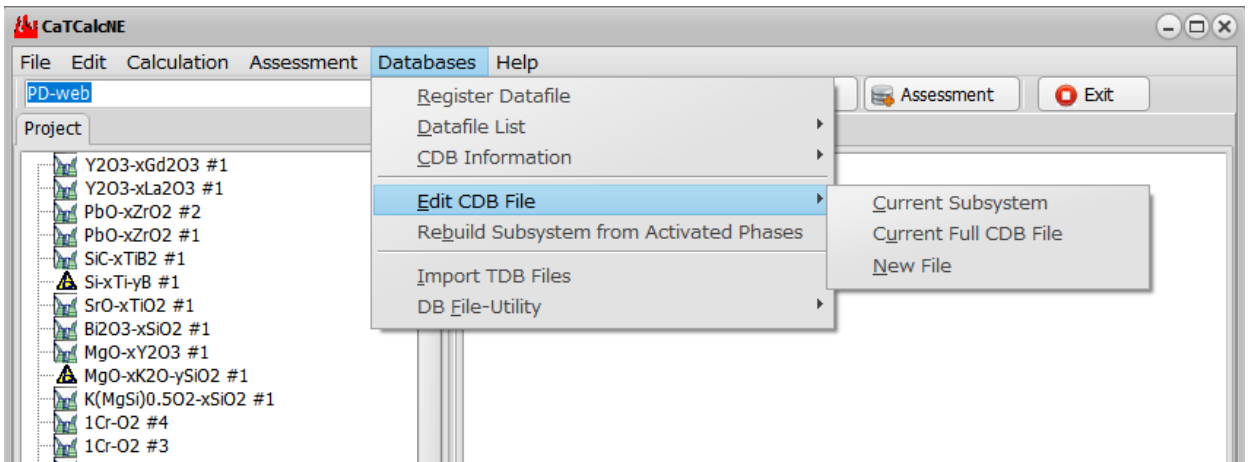
# ①メニューバーの説明



## Databases

### Datafile List-

- **Refresh Information**:登録したデータベースファイルの情報を更新する。
- **Edit List**:データベースリストを直接編集。
- **Rebuild Datafile List**:データ登録リストの再生成。



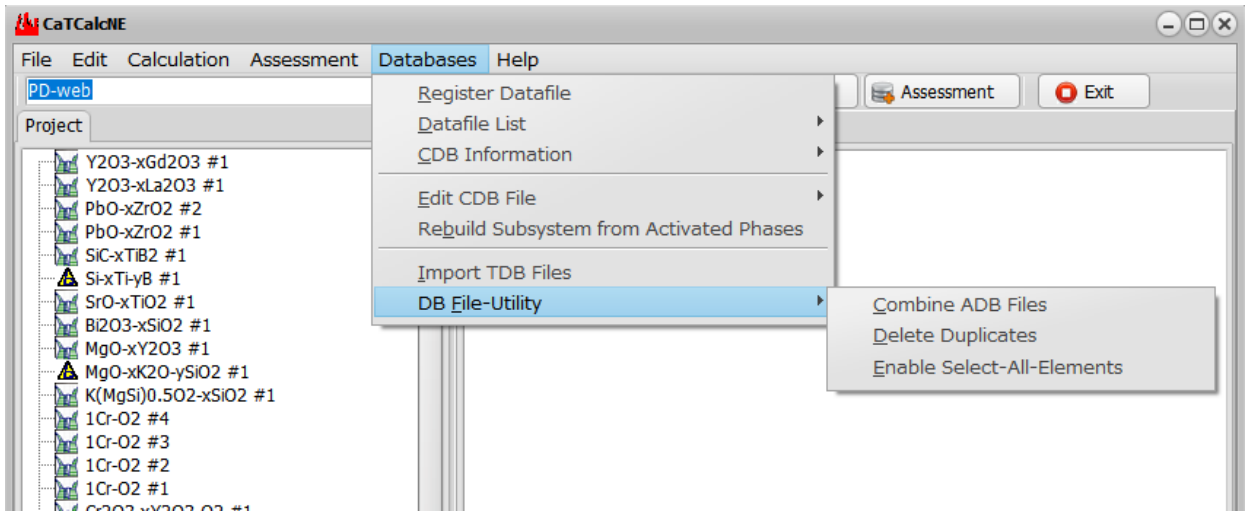
## Databases

### Edit CDB File : データベースの編集

- **Current Subsystem** : 現在、読み込み、選択されている元素や相のみのサブセットファイルを作成・編集。
- **Current CDB File** : 選択されているCDBファイルを編集。
- **New File** : 新規編集。



## ①メニューバーの説明

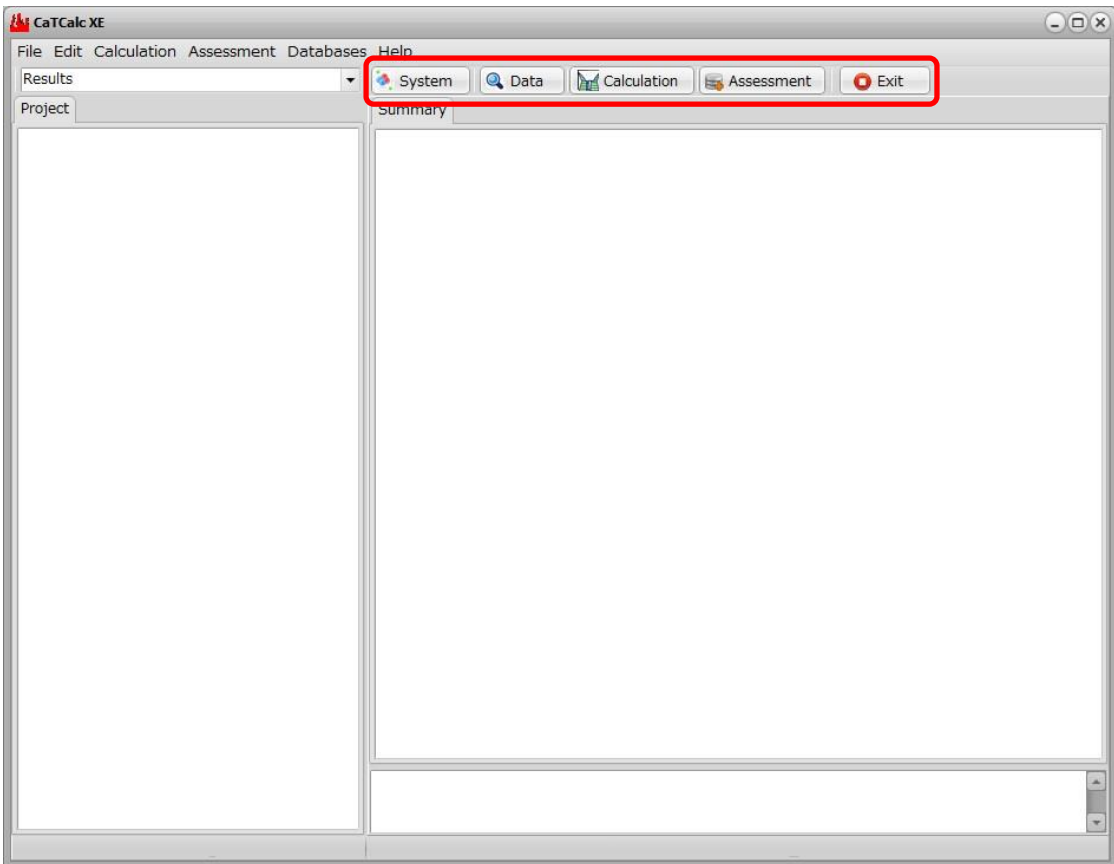


### Databases

#### DB File-Utility

- **Combine ADB Files** : 複数のADB形式のデータファイルを統合するもの。
- **Delete Duplicates** : 重複データの削除（使用注意）。
- **Enable Select-All-Elements** : これは隠しコマンドで、データファイル選択画面で、大きなデータベースファイルの全元素を一括選択できるボタンを表示するもの。データベース統合などで用いる。

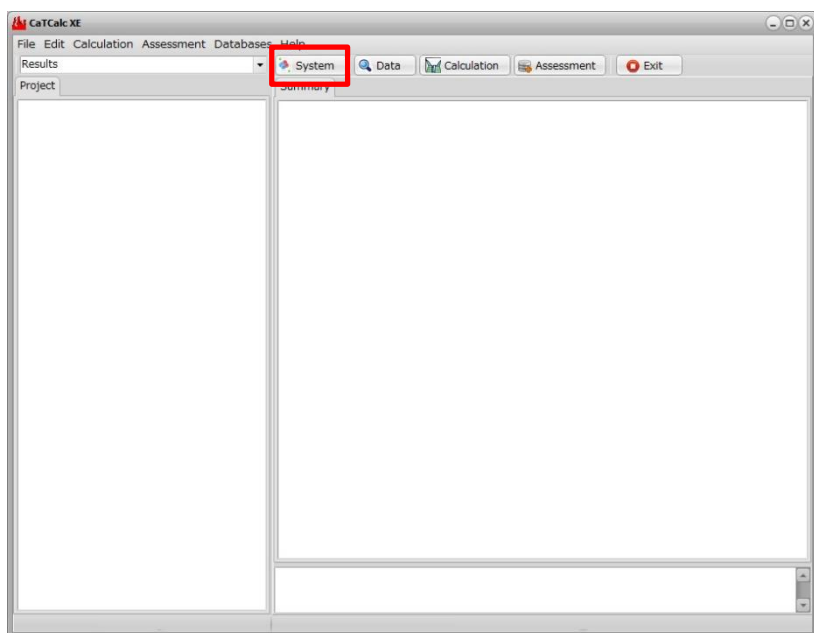
## IV-2. アプリケーションメニューの説明



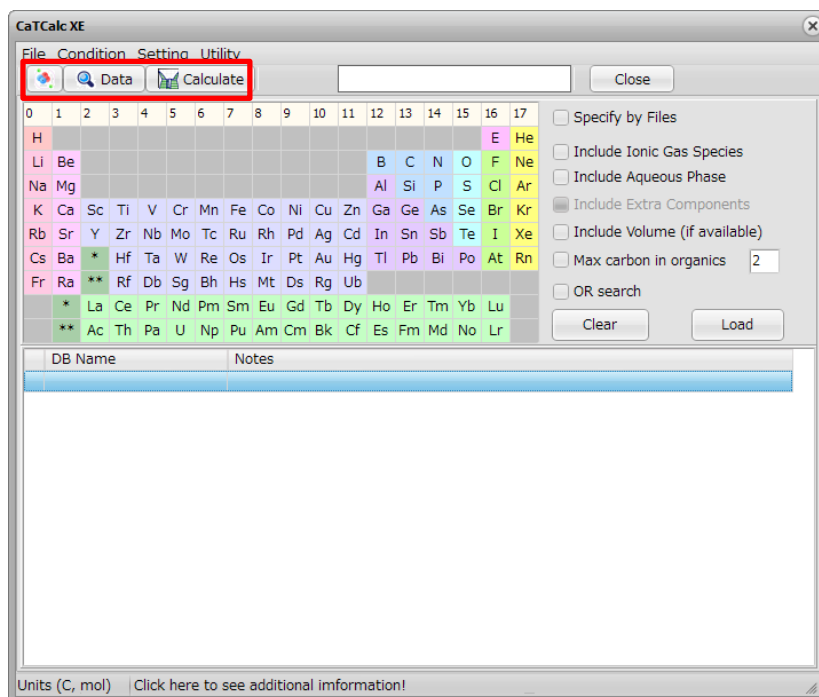
- ① **System** : 元素とデータベースファイルを指定し、熱力学データを読み込む
- ② **Data** : 相や構成成分の情報表示。必要があれば、それぞれの選択解除を行う。
- ③ **Calculation** : 各種計算の選択、条件設定、実行を行う
- ④ **Assessment** : データベース作成機能
- ⑤ **Exit** : 終了

# ①システム画面

## メイン画面

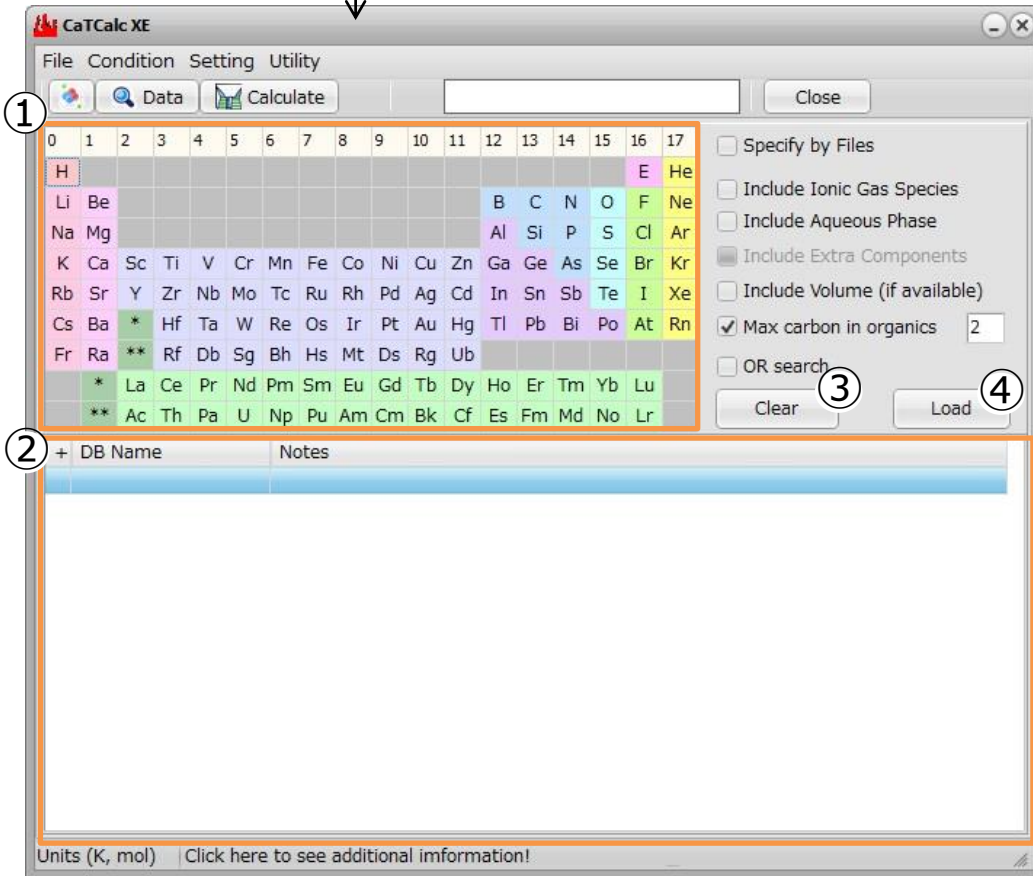
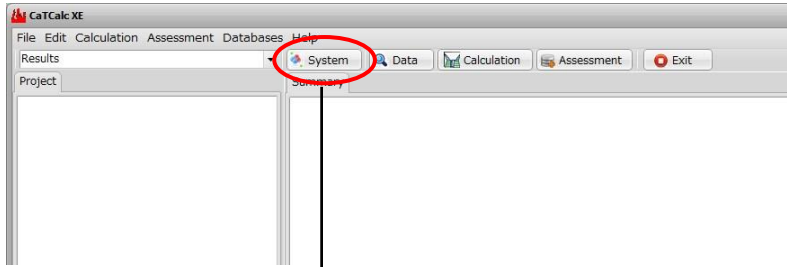


**システム画面**：ここでターゲットとなる元素、及び用いるデータベースファイルを選択する。



\*メイン画面の“アプリケーションメニュー”とシステム画面の“タブメニュー”は同じものです。

# ① システム画面



## ① 周期律表

ターゲットとなる元素をここでマウスにより選択する。

## ② データファイルエリア

周期律表で選択した元素を含む熱力学データファイルとその情報が表示される。

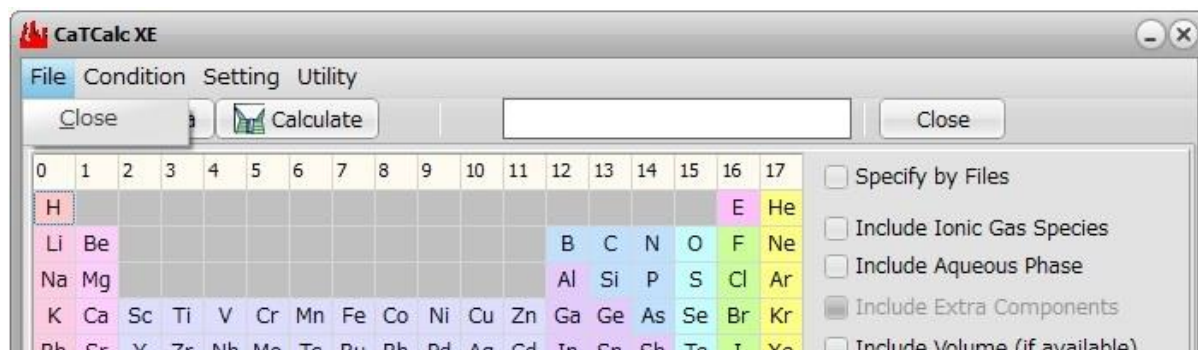
## ③ Clear

選択したターゲット元素をすべて解除する。

## ④ Load

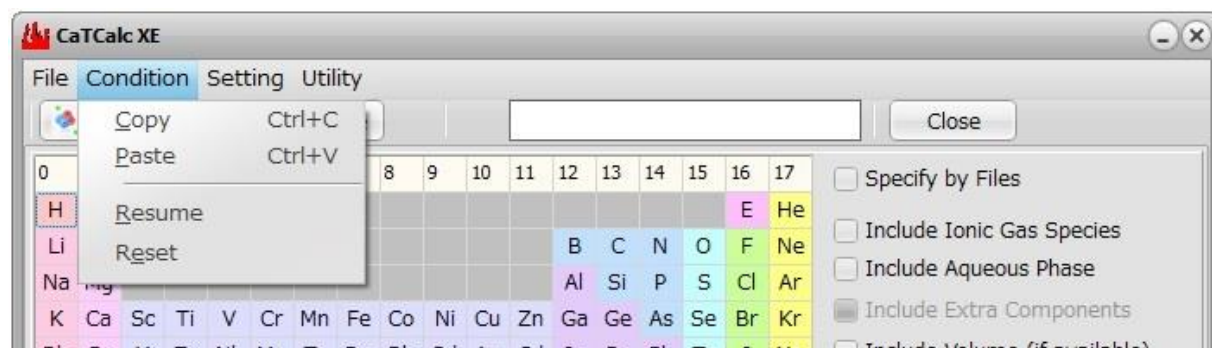
選択した熱力学データファイルからデータを読み込む。

## ①システム画面（メニューバーの説明）



### File:

**Close** : System 画面を終了します。



### Condition:

**Copy** : 計算条件がクリップボードに保存されますので、Excelなどに貼り付けて保存します。

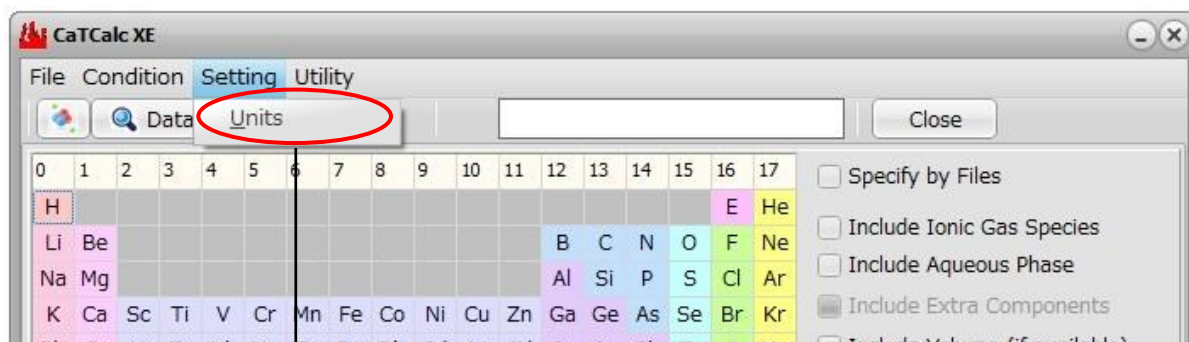
**Paste** : クリップボード内の計算条件をペーストして設定します。

**Resume** : 前回の計算条件を設定します。（データベースを変更して再計算するとき利用）

**Reset** : 初期設定にリセット

# ①システム画面（メニューバーの説明）

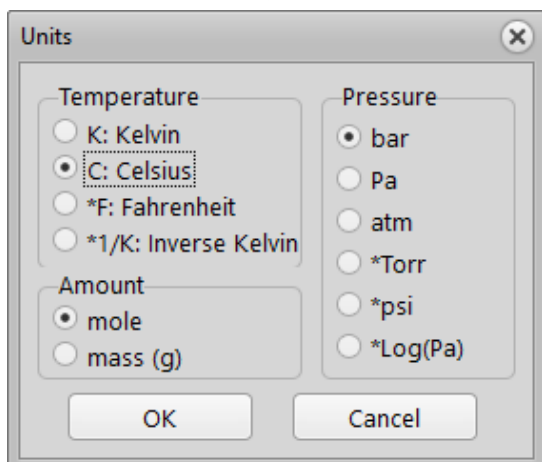
## ■単位設定



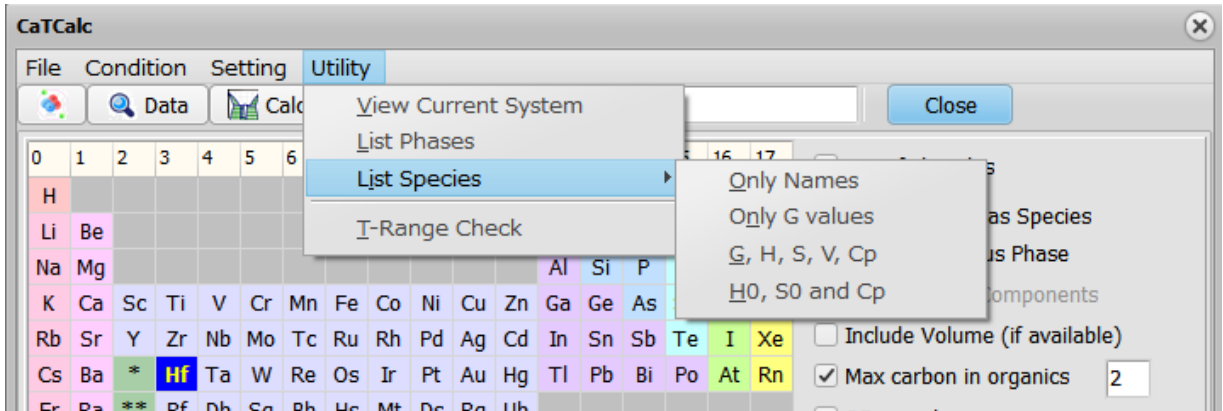
### Setting:

**Units:** 各種単位の変更が行えます。

\*が付いていないものはCalculation画面の各エディットボックスのラベルをダブルクリックすることで直接に変更設定できます。



## ①システム画面（メニューバーの説明）



### Utility:

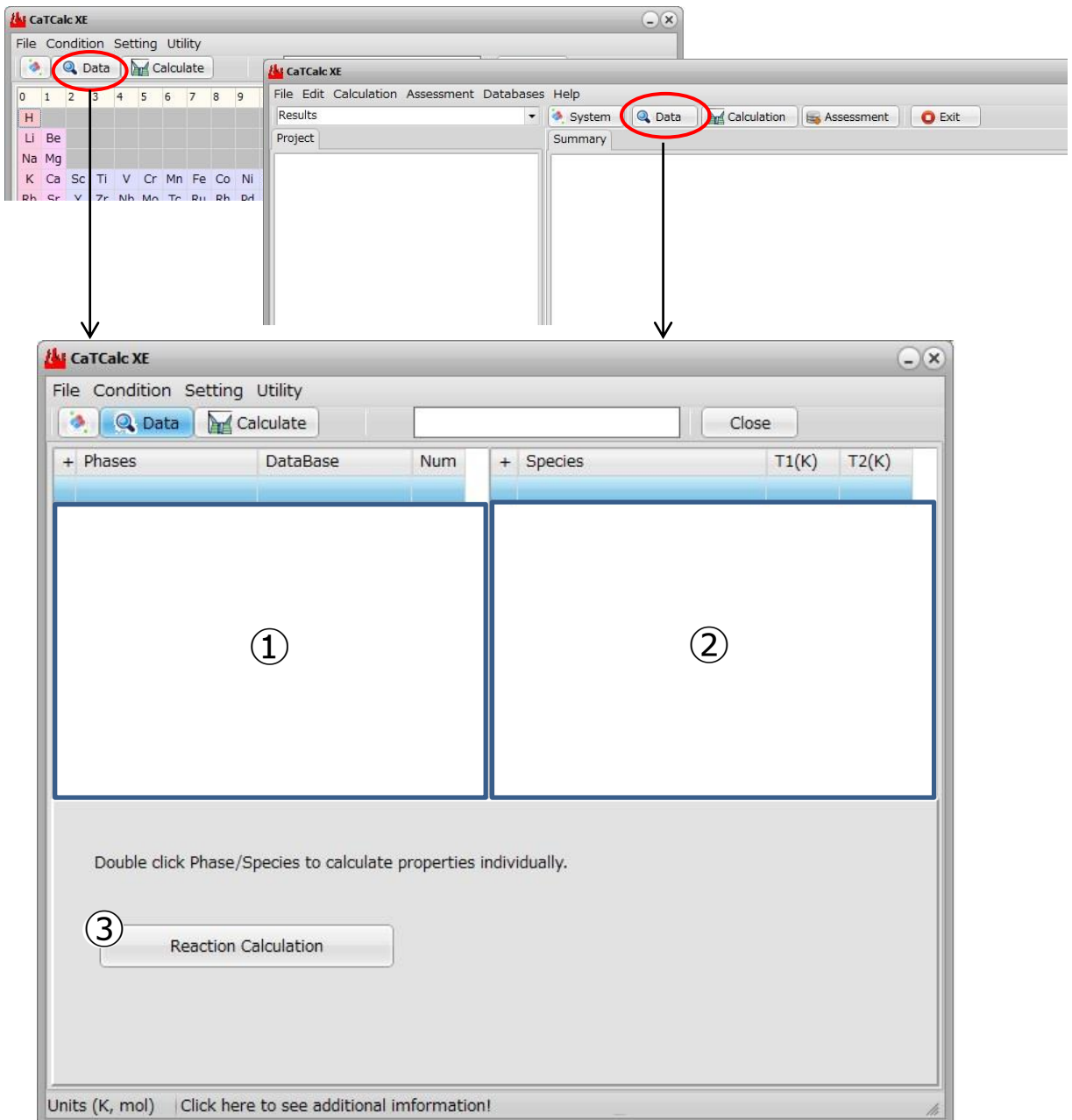
**View Current System** : 現在読み込まれ、選択されている相で構成される「現在の系」の熱力学データベースを表示します。

**List Phases** : 「現在の系」で選択されている各相の情報を表示します。

**List Species** : 同上の「現在の系」で選択されている各相を構成する成分の情報を計算表示します。

**T-Range Check** : 現在の計算条件に対し、データベースの各データの保証温度内のデータのみを選択します。（どのデータが問題になり得るかの確認にのみ利用して下さい。）

## ② [Data]画面



### ① Phases エリア（相）：

相を表示します。ただし、純物質の固相と液相はPureSol と PureLiq としてまとめて表示します。

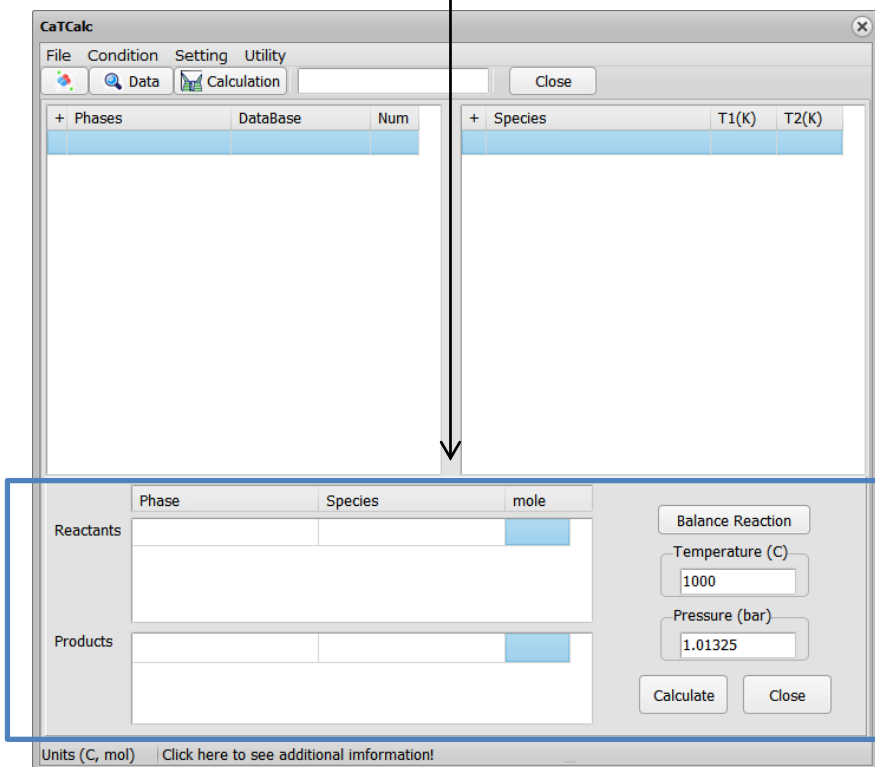
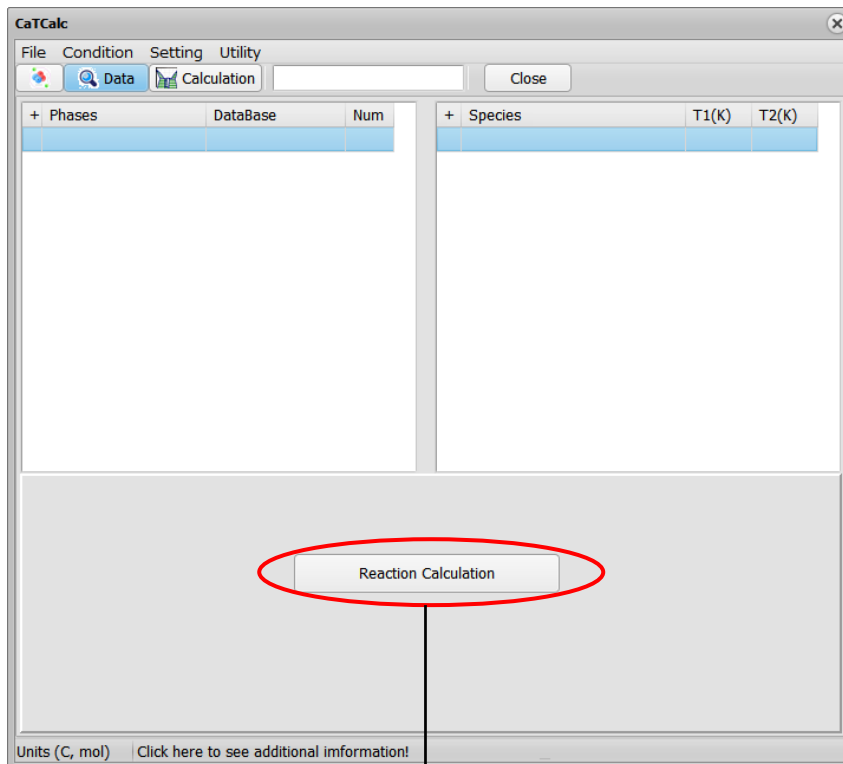
### ② Species エリア（化学種）：

各相を構成する化学種を表示します。ただし、純物質は相を表示します。

③ Reaction Calculation：個別の化学反応式を用いた反応計算を行うものです。全ての反応を考慮した計算はCalculate画面の平衡計算で行います。

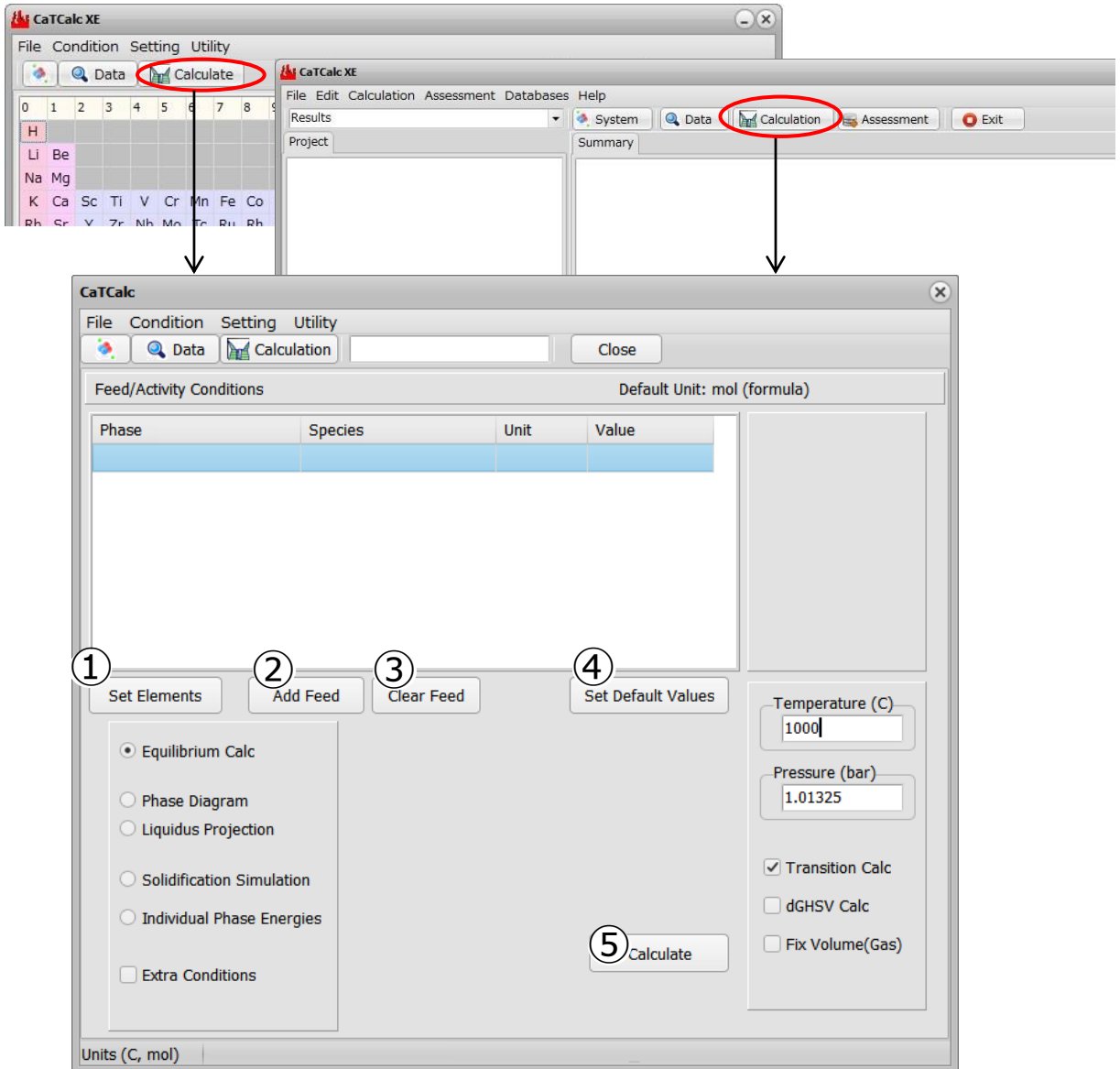


## ② [Data]画面



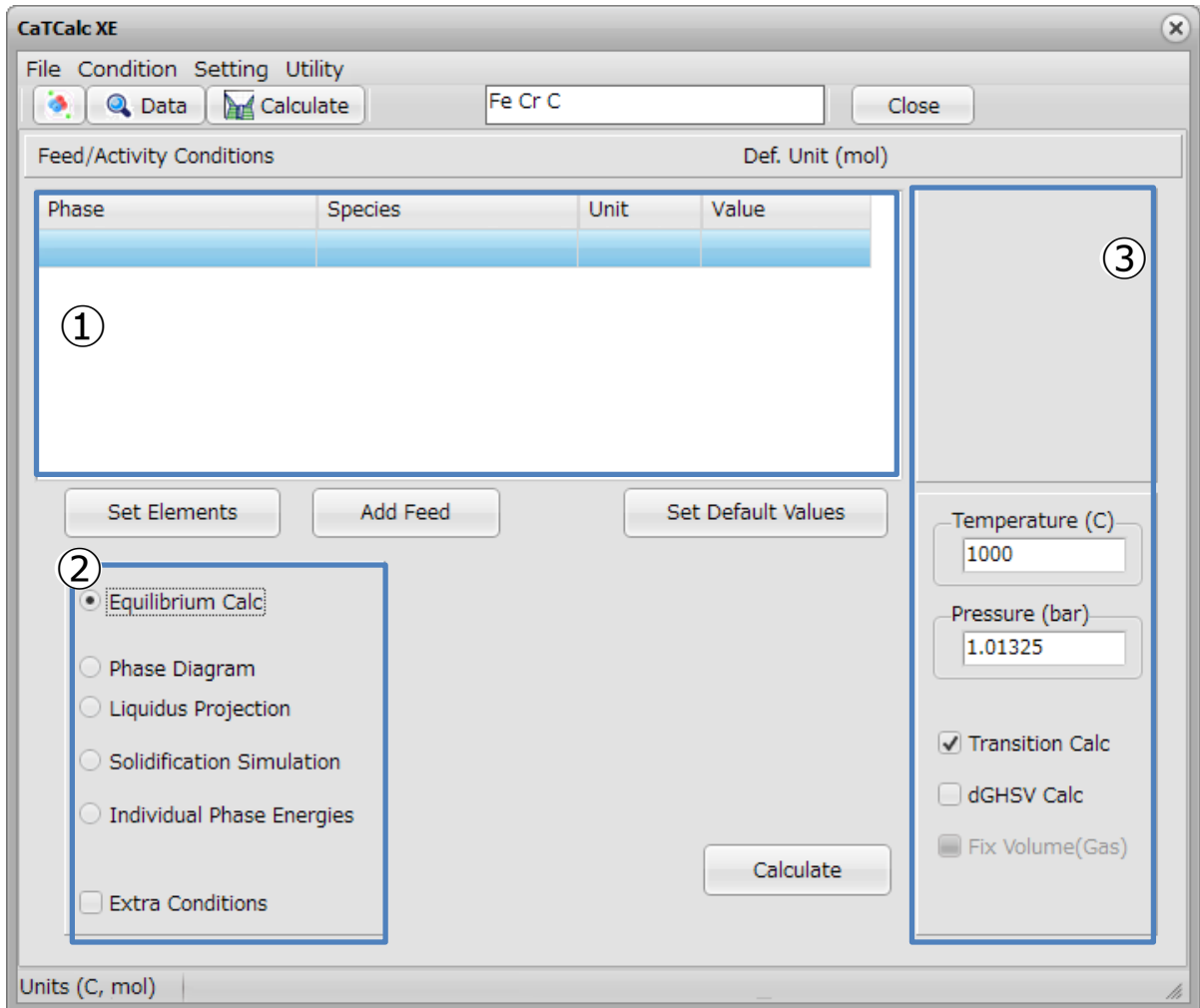
\* 設定の詳細は「[個別反応計算](#)」の項参照

### ③ [Calculation]画面



- ① Set Elements : Feed (Reactant : 反応物) として元素を設定します。
- ② Add Feed : 手動で任意のFeedを設定します。
- ③ Clear Feed : 全Feed設定を消去します。
- ④ Set Default Values : 各種計算の典型的な条件設定を自動で設定します。Feedと計算種類の設定後に用います。
- ⑤ Calculate:計算をスタートするボタンです。

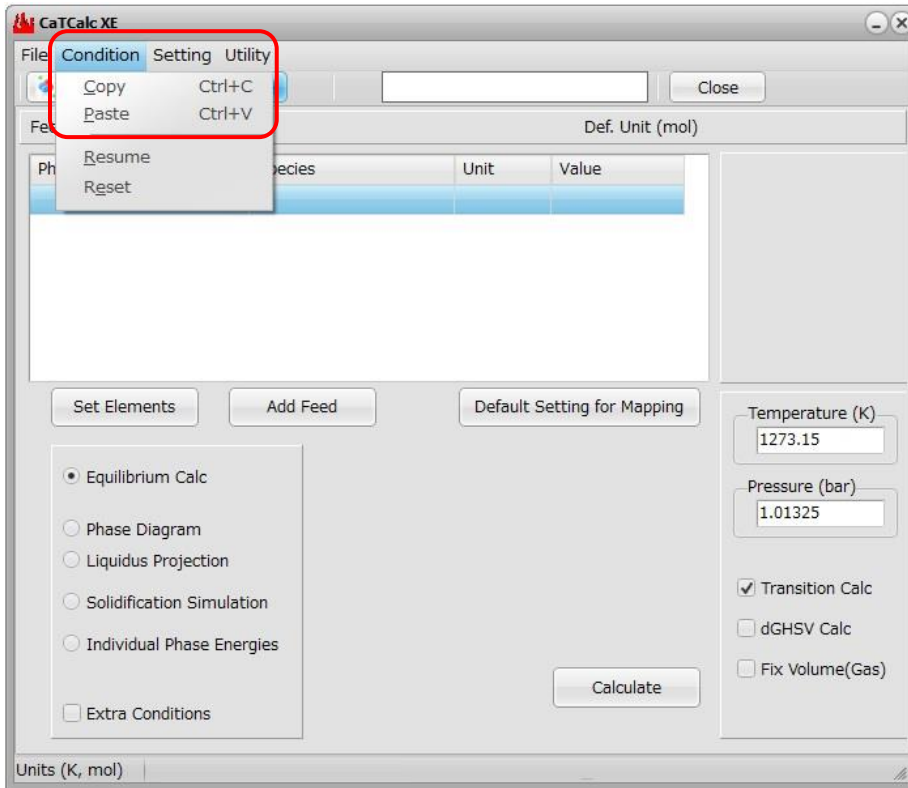
### ③ [Calculation]画面



- ① Feed（反応物）を設定し、「Unit」を選択し、「value」を入力します。
- ② 計算の種類を選択します。
- ③ 各成分の量や温度、圧力などの計算条件を設定します。

### ③ [Calculation]画面

#### ■ 計算条件の保存/再設定



設定した計算条件は、メニューの[Condition]によりエクセルなどにコピー可能。計算条件の保存、再設定が可能です。[Resume]は直前の計算の計算条件を再設定するもので、データベース開発などでデータファイルを変更して計算する場合に便利です。但し、計算に用いる相の組み合わせも再設定されますので、問題無いか確認が必要です。

## IV-3. Projectと計算結果の表示

### ① Project / Axis / Scale

- ◆ Project : 計算結果はプロジェクトとして自動で保存されます

Projectフォルダリスト ↔ メニューのRecent Folders

マウスの右ボタンメニュー

CaTCalc XE

File Edit Calculation Assessment Databases Help

Results

Project Axis Scale

- Phase Mapping for (Al-Ag) #7
- Phase Mapping for (Al-Ag) #6
- Phase Mapping for (Al-Ag) #5
- Phase Mapping for (Al-Ag) #4
- Phase Mapping for (Al-Ag) #3
- Phase Mapping for (Al-Ag) #2
- Phase Mapping for (Al-Ag) #1

System Data Calculation Assessment Exit

Summary Plot List

Ag-xAl P=1.01325bar

1300  
1250  
1200  
1150  
1100  
1050  
1000  
950  
900  
850  
800  
750  
700  
650  
600  
550  
500

Mole fraction Al

0.2 0.4 0.6 0.8 1

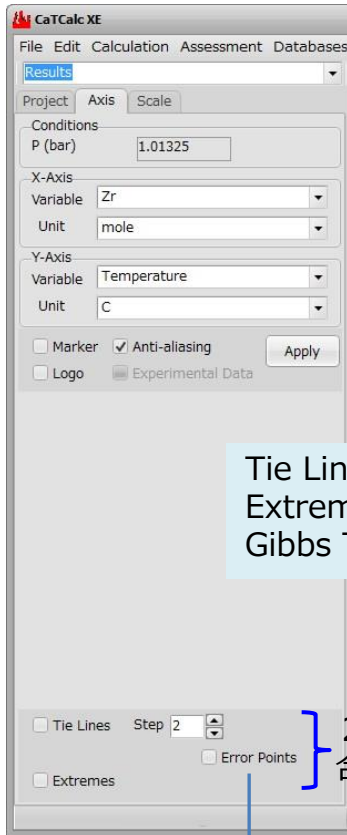
Calculation Time: 1sec.

(-0.19506,705.66)

- Projectパネルに表示される各計算結果に対しては、マウス右ボタンを押して表示されるポップアップメニューの操作が可能です。
- [Load Data]で結果のデータを読み込むと、自動で右パネルに計算結果が再表示されます。図表示される計算結果の場合、同時にListタブも出ることに注意して下さい。また、左のProjectパネルにAxisタブとScaleタブが出現します。
- 一点計算などの図表示が不可能な場合は、右パネルはList表示になります。その場合、左パネルのAxisタブやScaleタブは表示されません。
- 計算結果の再ロードはProjectのリストのダブルクリックでも行えます。なお、現在のところProjectリストの再配列は出来ません。
- ProjectフォルダリストはメニューのRecent Foldersのリストに対応しています。リストからの削除は、Projectフォルダリストの右ボタンポップアップメニューを使ってください。

# ① Project / Axis / Scale

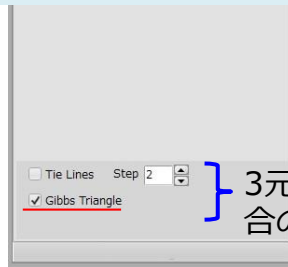
## ◆ Axis : 軸



←[Calculation]で設定した条件値が表示されます。

←軸に設定する量の選択

Tie Line : 状態図のタイライン表示  
Extremes : 温度の極大点・極小点の表示 (計算可能な場合のみ)  
Gibbs Triangle : ギブストライアングル (三元系で出現)



2元系状態図の場合の例

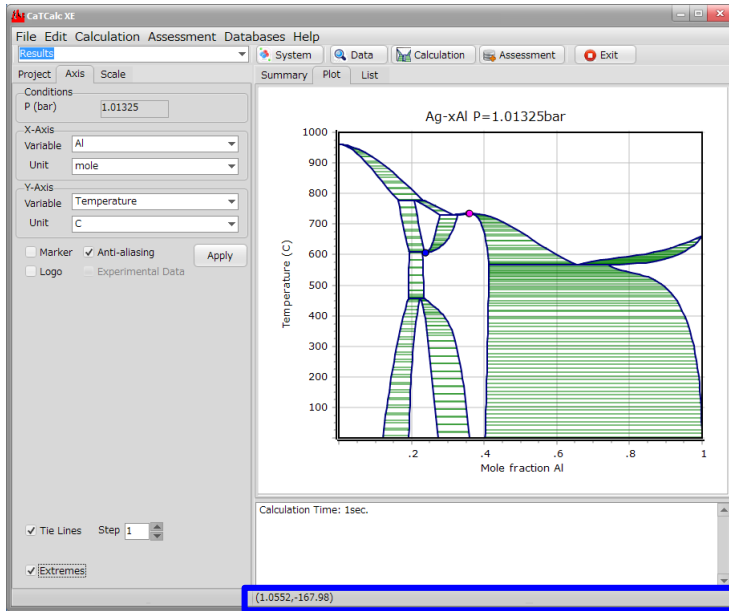
3元系等温断面図の場合の例

Error Points : このチェックボックスは、計算中にエラーが起きた場合に表示されます。これをチェックすると、エラーが起きた点を表示します。エラーが起きても自動で再計算を試みますので、ほとんどの場合、無視しても問題ありませんが、念のため表示してみることをお勧めします。例えば、相境界が明らかに計算できていない場合は[Manual scan]を試みてください。

# ① Project / Axis / Scale

## ◆ Axis : 軸

### TieLineとExtremesの表示図

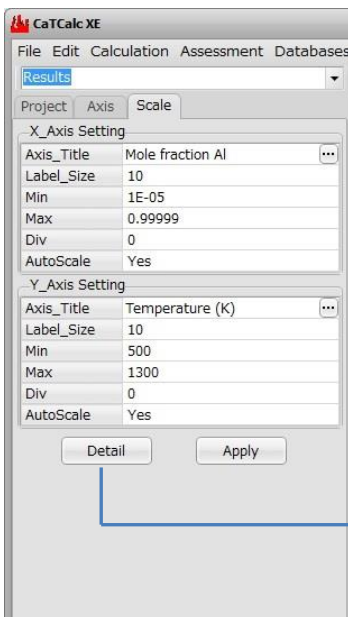


Extremes表示の赤点は温度極大点、青点は極小点を意味します。

\* 各点の詳細な情報は、Shiftキーを押しながらマウスを点の近傍に持って行くとStatus表示バーに表示されます。

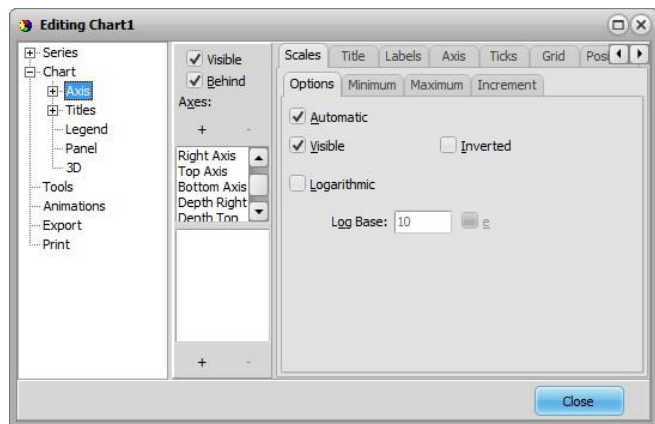
Status表示バー

## ◆ Scale : 図の表示スケールの設定



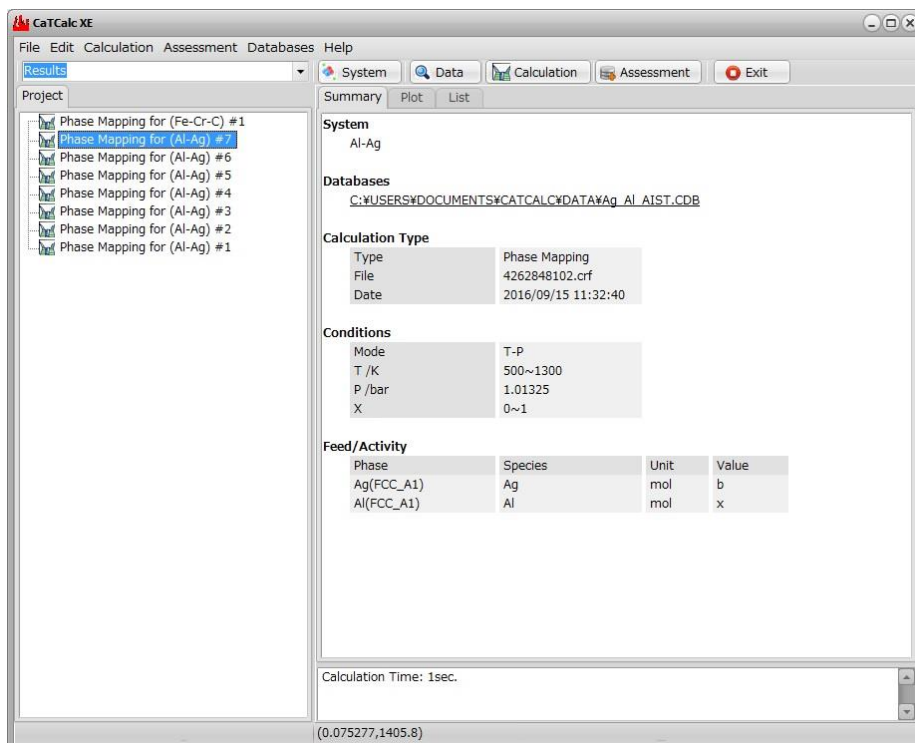
Detailボタンを押すと詳細設定メニューが表示されます。

### Detail 詳細設定



## ② Summary / Plot / List エリア

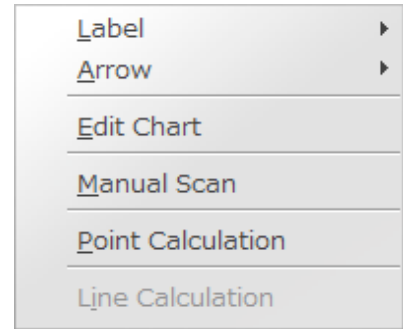
- ◆ Summary : 計算に用いたデータベースや計算条件をまとめて表示します。





## ② Summary / Plot / List エリア

### ◆ Plotパネル：結果の図表示



(右クリックで表示されます)

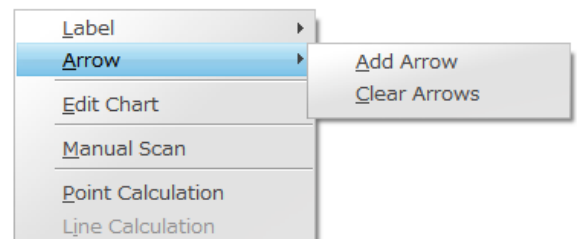
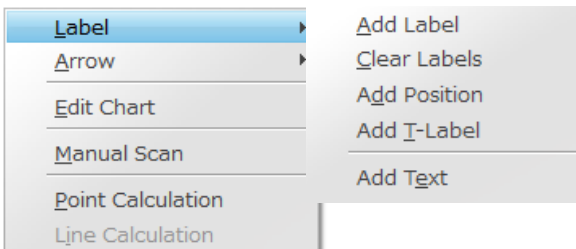
図上の右クリックでポップアップメニューが表示されます。詳細な編集が可能です。

相名の計算表示：Ctrl+マウスの左ボタンクリック

グラフの拡大：左クリックしたまま左上から右下へドラッグ

グラフの移動：Ctrl+右ボタンクリック+ドラッグ

元のグラフへ戻す：左クリックしたまま右下から左上へドラッグ



例えば共晶点の温度のラベル付けは次の操作で行います。

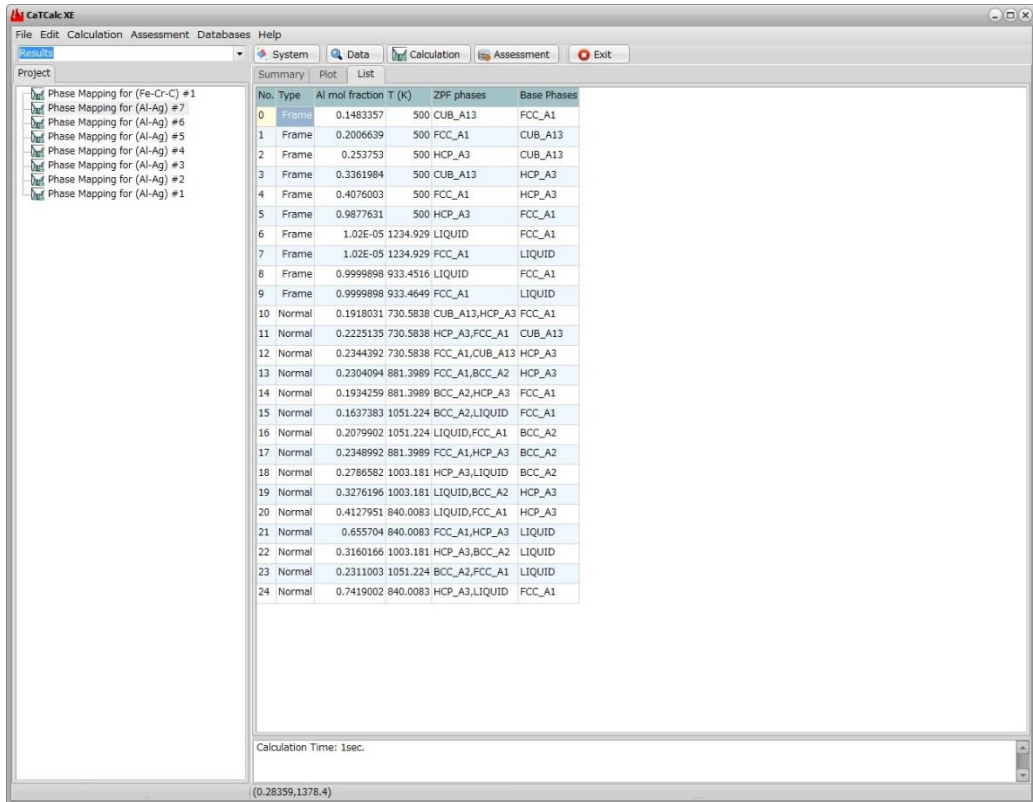
1. シフトキーを押してマウスを共晶点近傍に持って行き、共晶点の情報をステータスバーに表示させる。

2. そのままの状態でもウス右ボタンを押して、上の左図のメニューの[Add T-Label]を選択。なお、Labelの位置は軸に対応しており、図の拡大縮小や移動などに自動で追従します。そのためLabelは作図領域内にしか設置できません。

3. 枠外には[Add Text]を使います。

## ② Summary / Plot / List エリア

### ◆ Listパネル：結果の数値表示



The screenshot shows the CaTCalc software interface. The 'List' panel is active, displaying a table of calculation results. The table has the following columns: No., Type, Al mol fraction, T (K), ZPF phases, and Base Phases. The data is as follows:

No.	Type	Al mol fraction	T (K)	ZPF phases	Base Phases
0	Frame	0.1483357	500	CUB_A13	FCC_A1
1	Frame	0.2006639	500	FCC_A1	CUB_A13
2	Frame	0.253753	500	HCP_A3	CUB_A13
3	Frame	0.3361984	500	CUB_A13	HCP_A3
4	Frame	0.4076003	500	FCC_A1	HCP_A3
5	Frame	0.9877631	500	HCP_A3	FCC_A1
6	Frame	1.02E-05	1234.929	LIQUID	FCC_A1
7	Frame	1.02E-05	1234.929	FCC_A1	LIQUID
8	Frame	0.9999898	933.4516	LIQUID	FCC_A1
9	Frame	0.9999898	933.4649	FCC_A1	LIQUID
10	Normal	0.1918031	730.5838	CUB_A13,HCP_A3	FCC_A1
11	Normal	0.2225135	730.5838	HCP_A3,FCC_A1	CUB_A13
12	Normal	0.2344392	730.5838	FCC_A1,CUB_A13	HCP_A3
13	Normal	0.2304094	881.3989	FCC_A1,BCC_A2	HCP_A3
14	Normal	0.1924259	881.3989	BCC_A2,HCP_A3	FCC_A1
15	Normal	0.1637383	1051.224	BCC_A2,LIQUID	FCC_A1
16	Normal	0.2079902	1051.224	LIQUID,FCC_A1	BCC_A2
17	Normal	0.2348992	881.3989	FCC_A1,HCP_A3	BCC_A2
18	Normal	0.2786582	1003.181	HCP_A3,LIQUID	BCC_A2
19	Normal	0.3276196	1003.181	LIQUID,BCC_A2	HCP_A3
20	Normal	0.4127951	840.0083	LIQUID,FCC_A1	HCP_A3
21	Normal	0.655704	840.0083	FCC_A1,HCP_A3	LIQUID
22	Normal	0.3160166	1003.181	HCP_A3,BCC_A2	LIQUID
23	Normal	0.2311003	1051.224	BCC_A2,FCC_A1	LIQUID
24	Normal	0.7419002	840.0083	HCP_A3,LIQUID	FCC_A1

Calculation Time: 1sec.  
(0.28359,1378.4)

基本的に全ての計算結果の数値が表示されます。  
上図は状態図計算の場合のList表示ですが、メニューの[Edit]-  
[Select List]で、相境界のデータなど、表示させる量を選択できます。

\* Editメニューのコピーでデータはクリップボードにコピー出来ますので、他のグラフ作成ソフトを用いて作図することも可能です。

## V. 各種計算法

V-1. 一点平衡計算と連続計算

V-2. 状態図計算

V-3. 液相面図 (Liquidus Projection)

V-4. 凝固シミュレーション (Solidification Simulation)

V-5. 断熱計算

V-6. Individual Phase Energy

V-7. 水溶液系の計算

## V-1. 一点平衡計算と連続計算

計算の一般的手順は以下の通りです。

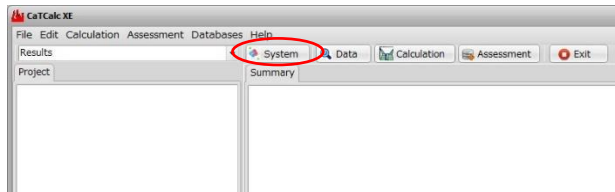
- 1) 系を構成する元素の指定と用いる熱力学データベースの選択
- 2) Phase、Species の選択
- 3) 計算条件の設定
- 4) 計算実行
- 5) 結果のグラフ表示、リスト表示

例を用いて以下に詳述します。

# ①平衡計算の手順

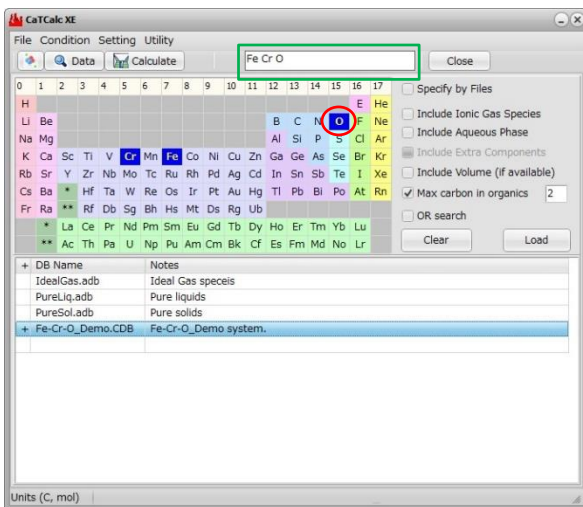


ショートカットキーをダブルクリックすることで、CaTCalcが起動します。



1. System ボタンを押下する。

・ 元素を選択する画面が表示されます。



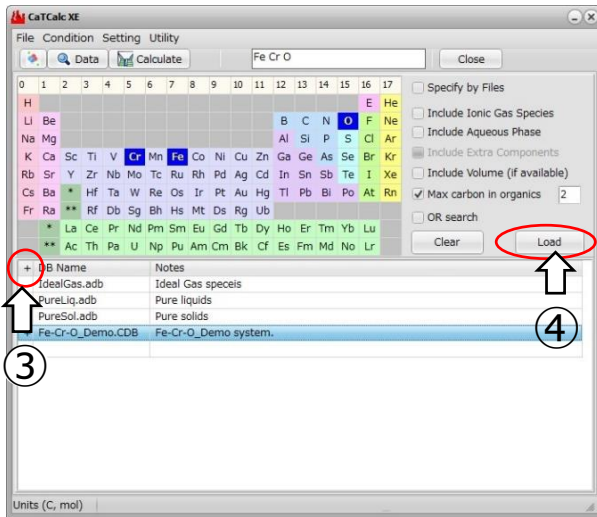
2. 元素を直接クリックする。

・ もしくは元素欄に直接記入してエンターを押します。（区切りはスペース）

・ データファイルエリアにその元素を含む熱力学データファイルとその情報が表示されます。（登録されたデータファイルが表示されます。初期設定では、CaTCalcフォルダ/Dataフォルダに格納されているファイルが自動登録されます。別の場所にあるファイルや、新たに追加したファイルは手動で登録して下さい。）

次ページへ

# ① 平衡計算の手順

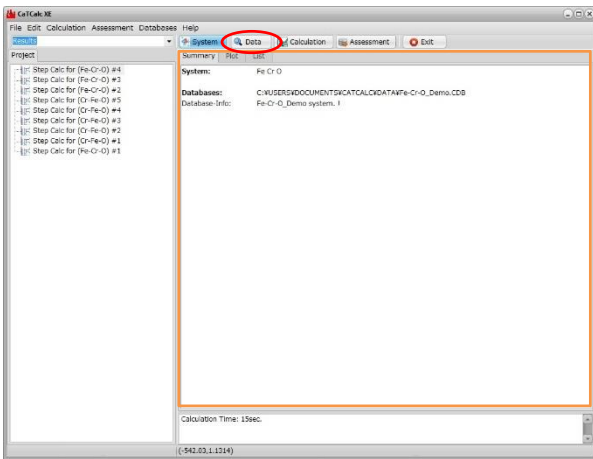


## 3. 必要なデータファイルを選択する。

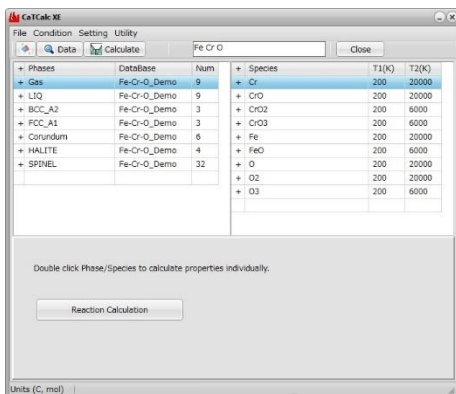
- DB Name横のチェックボックスをチェックすると「+」が表示され、選択されます。
- ガスが必要な場合は「IdealGas.ADB」を同様に選択してください。

## 4. [Load]ボタンをクリックする。

- 選択したデータファイルのデータを読み込みます。
- メイン画面の“Summary”タブに選択したDBの情報が表示されます。



## [Data]ボタン画面

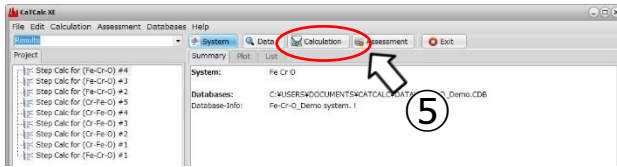


- ここで[Data]ボタンをクリックすると読み込んだデータはそれぞれ“Phaseリスト”と“Species\*1リスト”に表示されます。

- \*Pure Phase（化学量論組成の純物質相）については、Phaseリストには固相と液相をグループとして表示し、個別の相はSpeciesリストに表示します。
- \*通常、液相は混合しますので、Pure Phaseの液相はデフォルトで非選択に設定されます。

次ページへ

# ①平衡計算の手順

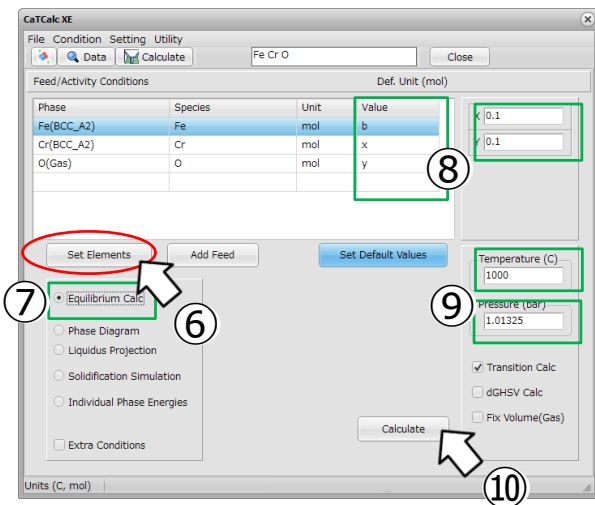


5. [Calculation]ボタンを押す。

- Calculation画面が表示されます。

6. [Set Elements]ボタンをクリックする。

- 各元素が自動入力されます。



7. “Equilibrium Calc”を選択する。

\* 通常はこの段階で[Set Default Values]ボタンを押せば典型的な計算条件が設定されますので、その修正による条件設定が便利です。

8. [Value]値を入力する。

• 一般にValue値には数値、もしくはパラメータ、あるいはそれらの線形関数（ $1+2x$  など）、または [b] という特別なパラメータを入力することができます。ここでは左図のように設定します。

\* パラメータとして  $x, y, z, w, a$  の5つが利用可能です（大文字も可）。bはbalanceの意味で、Feedの総量が1となるように自動で計算される従属性のパラメータです（%で計算したい場合は“b100”をお使い下さい）。

\* これらのパラメータのどれかを入力すると、対応する編集ボックスが“パラメータエリア”に出現しますので、それらの値（数値）を入力してください。

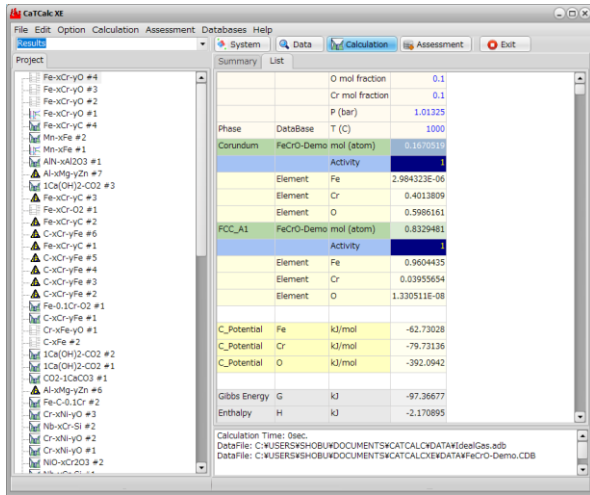
• [Unit]はマウスクリックで出現するドロップダウンリストから選択して下さい。なお、活量指定もこの中にあります。

9. “Temperature”と“Pressure”の値を設定する。

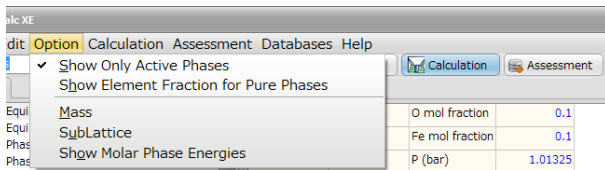
10. [Calculate] ボタンで実行する。

次ページへ

# ①平衡計算の手順



・計算結果は左記の通りです。



・メニューの[Option]に表示オプションがあります。

		O mol fraction	0.1
		Cr mol fraction	0.1
		P (bar)	1.01325
Phase	DataBase	T (C)	1000
Corundum	FeCrO-Demo	mol (atom)	0.1670519
		Activity	1
	Element	Fe	2.984323E-06
	Element	Cr	0.4013809
	Element	O	0.5986161
FCC_A1	FeCrO-Demo	mol (atom)	0.8329481
		Activity	1
	Element	Fe	0.9604435
	Element	Cr	0.03955654
	Element	O	1.330511E-08
C_Potential	Fe	kJ/mol	-62.73028
C_Potential	Cr	kJ/mol	-79.73136
C_Potential	O	kJ/mol	-392.0942
Gibbs Energy	G	kJ	-97.36677
Enthalpy	H	kJ	-2.170895
Entropy	S	J/K	74.77193
Heat Capacity	C	J/K	33.58647
Volume	V	L	0
density	r	g/cm3	0
ErrorCode			0
Loop			33

計算条件

相の量  
activity

各元素の含有割合

各元素の化学ポテンシャル

系全体のGibbsエネルギーなど。但し、体積や密度については、固相や液相の体積データがデータベースに含まれていない場合は気相の分のみになります。



# (注) モル表示について

相の量をモル表示する場合、何のモルなのか注意が必要です。

- ガス、水など：分子が明確で重要なのでMole of molecules表示が自然です。
  - 例：H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oなど
- 金属では通常、原子単位なのでMol of atoms表示が使われます。
  - 例：BCC相など
- 純化合物の無機化合物では、Mole of formula units表示が使われます。
  - 例：SiC、SiO<sub>2</sub>など
- 固溶体、融液の場合には一般にはMol of atoms表示しか使えません。
  - SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体のムライトなど
- 以上より、計算熱力学では最も一般性のある表示法としてMol of atomsが通常使われます。
- 固溶体などが含まれない、化学量論組成の純物質とガス相のみを用いた一般の化学反応計算では、Mole of formula units表示が普通でしょうから、この点、注意が必要です。
- List表示ではmolの対象を明記していますが、グラフ表示では不明確なので、相の量の比較では注意が必要です。相の量の大小はMol of atoms、あるいはMass（重量表示）で比較するのが良いでしょう。

\* Options

Output Defaults

- Show sublattice site-fractions
- Show only active (stable) phases
- Display-cutoff for small fractions if N> 16
- Use mol of atoms (gram-atoms) for all phases. Note that input is fixed to mol of formula units.
- Display element fractions of pure phases
- Use molality in aqueous system
- Show driving-force rather than activity
- Default number of digits to display values

Scheil Cooling Option

- Stop calculation if amount of the parent phase <1E-3

Appearance and Default Font in Plot

Appearance

Font Name  Size

Text Editor

External Text Editor

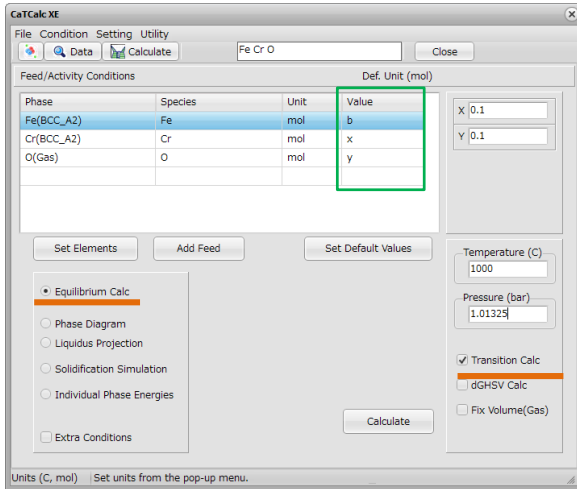
Miscellaneous

- Check Gibbs energy continuity when importing TDB files
- Energy shift for ordered phase (Only in PD calc)
- Special check for 4-Split-Sublattice phase model
- Save-mode rather than Copy-mode
- Save redundant phase information
- Logo at the top-right corner
- Resize chart to display legend
- Check for updates on start-up
- Set time limit in one boundary calculation (sec)

ParaEquilibrium (Partial Equilibrium) Setting

Interstitial Fast Diffusing Elements

## ②温度を変えて連続計算する



### 1. 計算モードを設定する。

・“Equilibrium Calc” にチェックが入っていることを確認する（平衡計算）。

・“Transition Calc” にチェックが入っていることを確認する（連続計算で、転移点も求めます）。

### 2. [Value]値を入力する。

・ [Unit]の単位はリストより個別に切り替え可能です。また、Def. Unitのラベルをダブルクリックすると一度に切り替えできます。

### 3. “X”, “Y”の値を入力する。

### 4. “Temperature”の値を設定する。

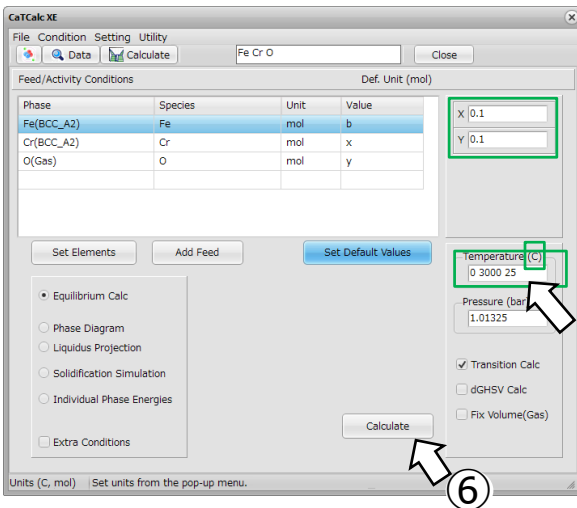
・ 初期値 (start)、終了値 (end)、間隔値 (step) の順に入力します。区切りは「スペース」か「コンマ」です。

・ 単位をダブルクリックすることで単位の切り替えが可能です。但し、一般的ではない単位はメニューで設定可能です。

### 5. “Pressure”を入力する。

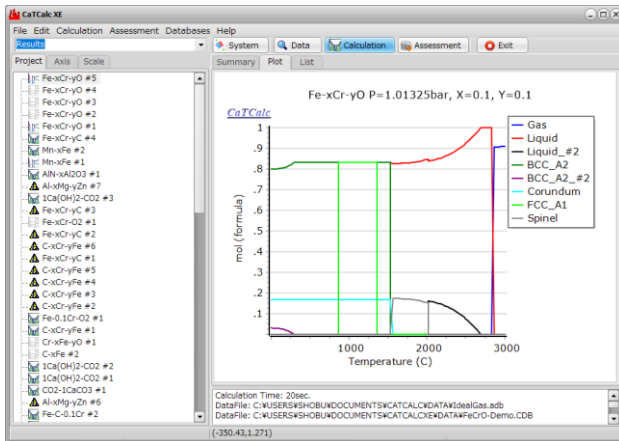
・ 単位をダブルクリックすることで単位の切り替えが可能です。但し、Log(P)などはメニューでのみ設定できます。

### 6. [Calculate] ボタンで実行する。



次ページへ

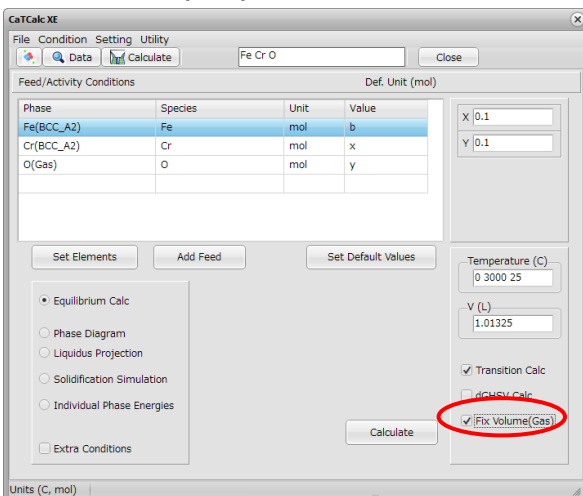
## ②温度を変えて連続計算する



• 平衡計算の結果が表示されます。

\* 表示の詳細や編集法はP31をご参照ください。

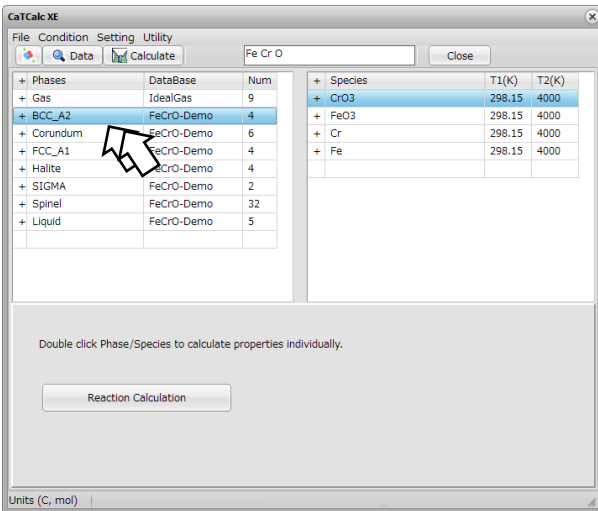
### <Fix Volume(Gas)>



体積一定の平衡計算を行うものです。Pressure欄がVolumeに変化します。現在のところ、ガスの体積のみを考慮していることに注意してください。よって、この欄がグレーのときはガス相が読み込まれていません。最初に戻って、ガス相のデータを読み込んでください。

### ③拡張機能

#### [Data] 画面

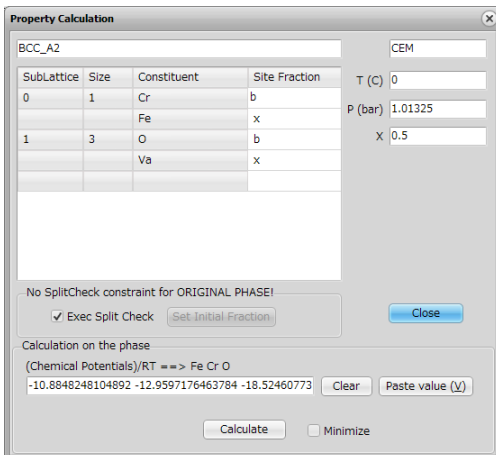


1) Phase名をダブルクリックする。

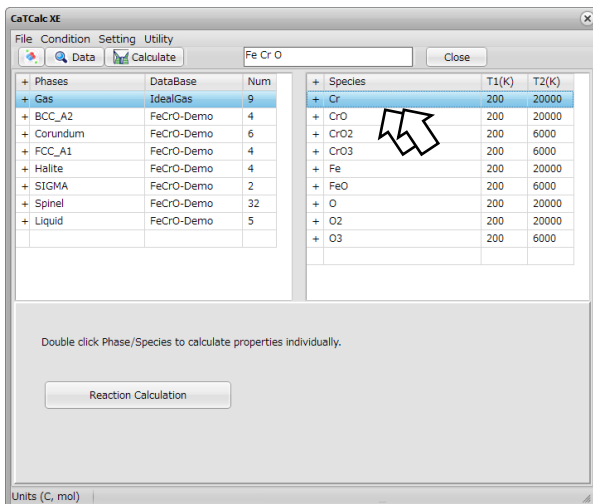
- <Property Calculation> 画面が表示されます。

\* Property Calculation 画面では、固溶体等に対してモル Gibbs Energyの計算や、指定した化学ポテンシャルの元での最小化などの計算が出来ます。なお、この最小化では、[Exec Split Check]を指定しなければ、設定したSite Fractionを初期値として最小化（極小化）計算を行いますし、指定すれば自動で幾つかの初期値を試します。

\* 一括して複数の相のGibbs Energyを計算する場合は、[Calculation]画面の Individual phase energy計算機能を用います。

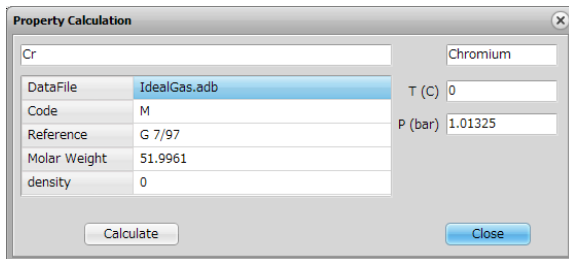


### ③ 拡張機能



2) Species名をダブルクリックする。

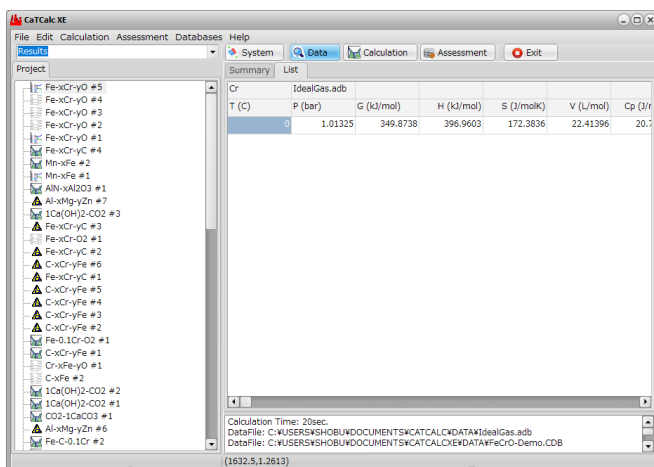
• 成分の<Properties> 計算画面が表示されます。



3) 条件を設定して“Calculation” ボタンをクリックする。

• 各Species の個別のG, H などの計算を行うことができます。

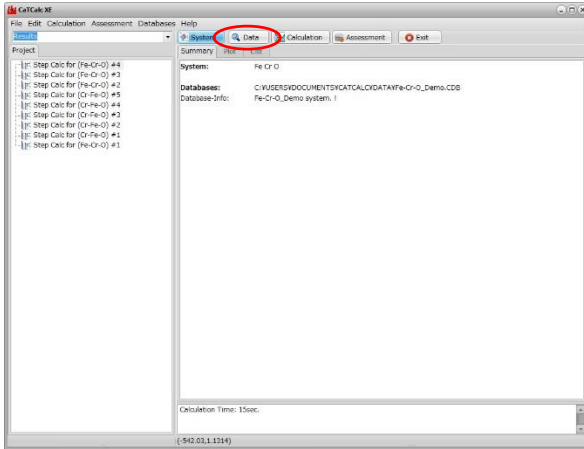
\* 複数の成分に対して、一括して計算したい場合は、メニューの[Utility]-[List Species]が便利です。



• 計算結果の表示

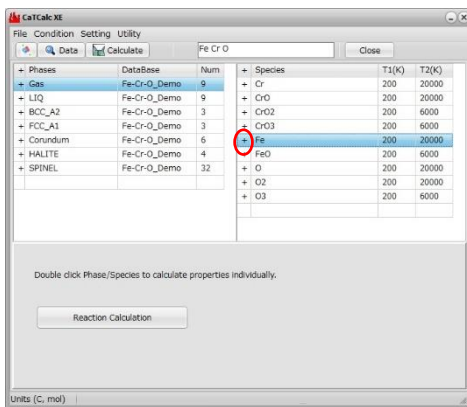
## ④計算条件の注意事項

### 計算に含める相や成分の選択

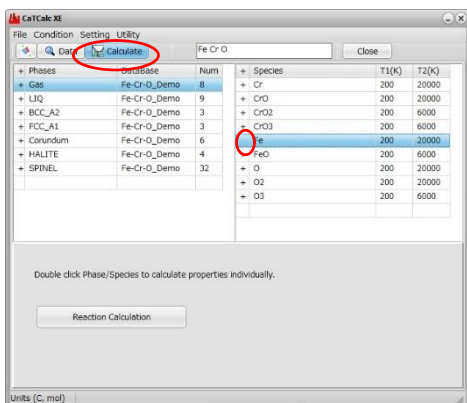


1. [Data]ボタンをクリックする。

- Data画面が表示されます。



例えば、<Phases>リストの“Gas”を選択し、<Species>リストから“Fe”のチェック (+) を外すと、Gasの中にFeを含まないで計算する、という意味になります。



2. 設定後、[Calculation]ボタンをクリックする。

- \* “Calculation” 設定画面に進みます。

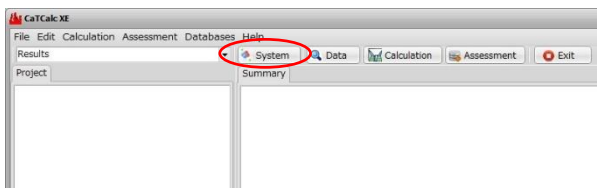
## V-2. 状態図計算

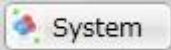
### ①状態図計算の手順

\* 二元系も三元系も計算手順は同じです。三元系の計算例を以下に詳述します。

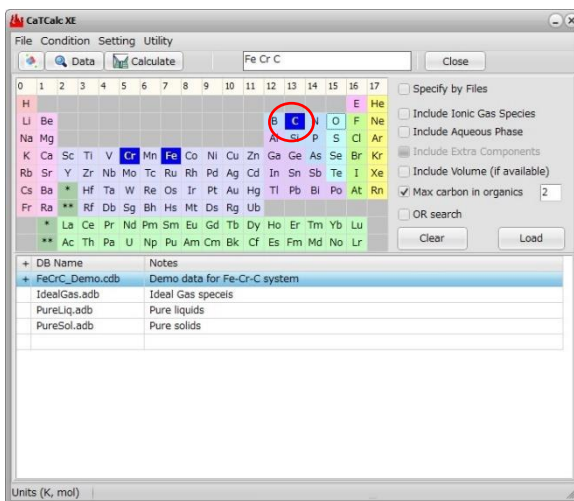


ショートカットキーをダブルクリックすることで、CaTCalcが起動します。



1.  ボタンを押下する。

・ <元素選択> 画面が表示されます。

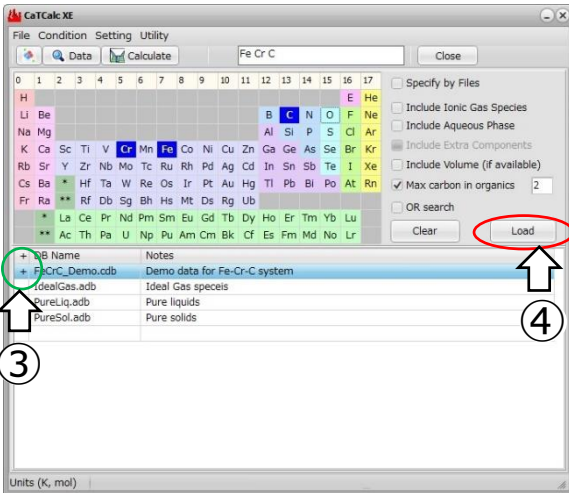


2. 元素を直接クリックする。

・ データファイルエリアにその元素を含む熱力学データファイルとその情報が表示されます。

次ページへ

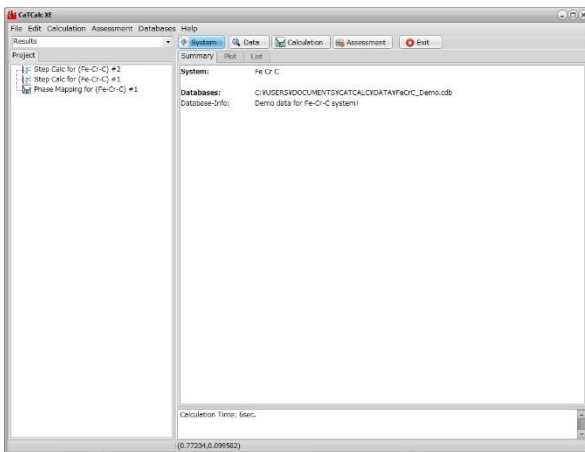
# ①相図計算の手順



3. 必要なデータファイルを選択する。

- DB Name横のチェックボックスをチェックすると「+」が表示されることで選択したことを確認します。

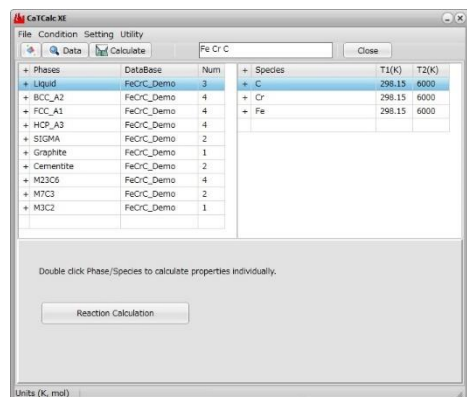
4. [Load]ボタンをクリックする。



- メイン画面の“Summary”タブに選択したDBの情報が表示されます。

- ここで[Data]ボタンをクリックすると選択したDBの詳細情報が表示されます。

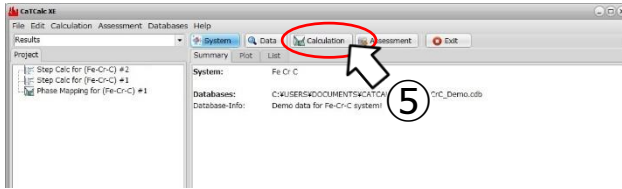
## [Data]ボタン画面



次ページへ



# ①相図計算の手順

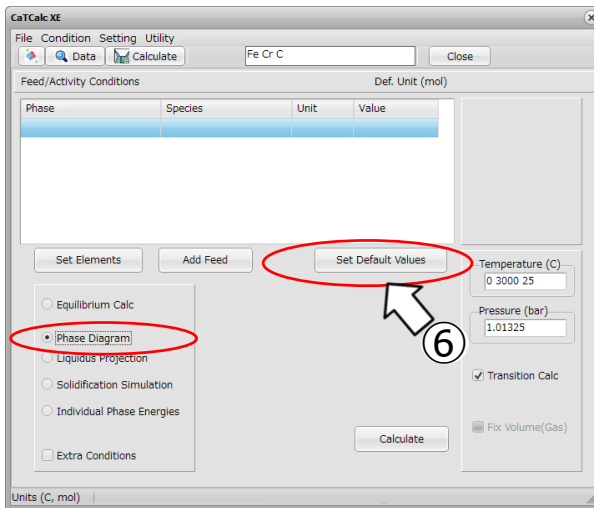


5. [Calculation]ボタンをクリックする。

• Calculation画面が表示されます。

\* [Set Default Values]を用いて条件設定を行う方法を示します。[Set Elements] / [Add Feed]を使用する場合はP.48,49に記載しています。

\*計算の種類としてPhase Diagramが設定されていることを確認

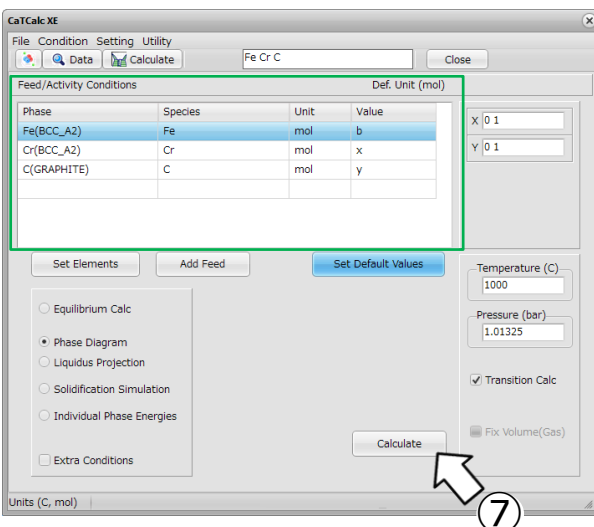


6. [Set Default Values]ボタンをクリックする。

• 典型的な値が Feed/Activity Condition に設定されます。三元系では等温断面図計算となります。

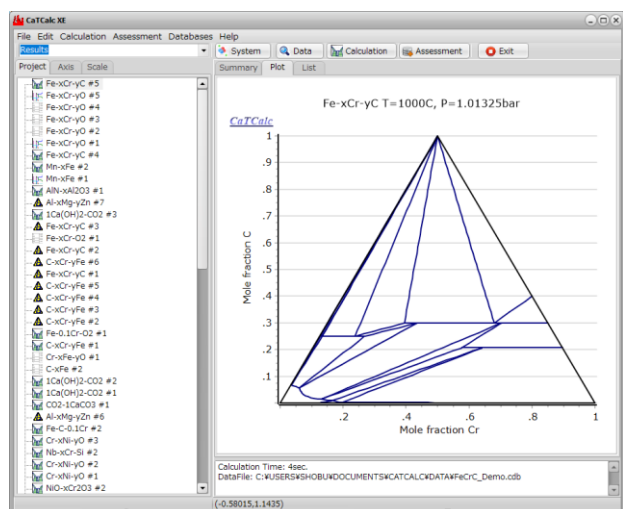
7. [Calculate] ボタンを押下する。

• 状態図計算が始まります。



次ページへ

# ①相図計算の手順



・結果が自動表示されます。

次ページより

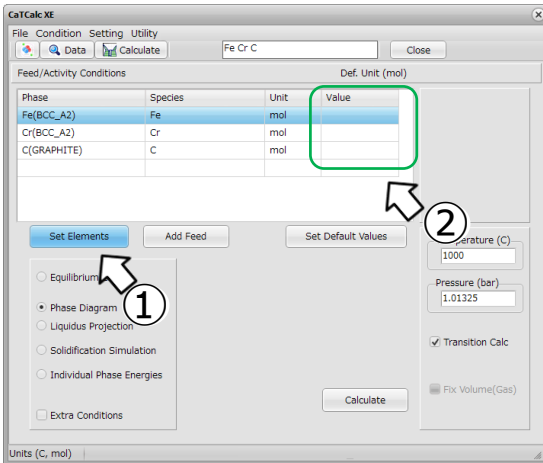
- ◆ 計算条件を変更する (P.48)
- ◆ シミュレーション結果を編集する (P.51)
- ◆ [Data]画面について (P.53)

## ②計算条件を変更する（Feedの設定）

◆Feedの設定には3つの方法があります。

1. [Set Elements]ボタンを使う方法
2. [Add Feed]ボタンを使う方法
3. Data画面で指定する方法

### 1. [Set Elements]を使う方法

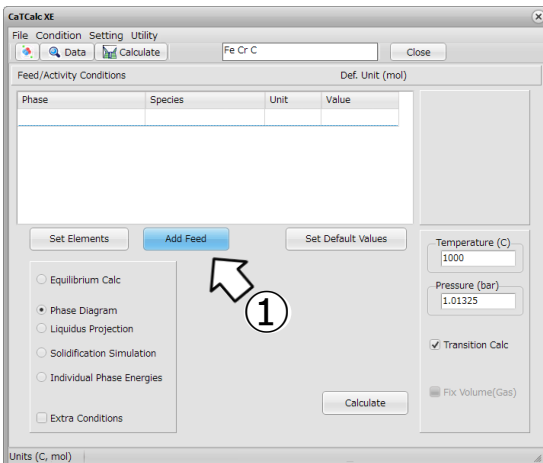


① [Set Elements]ボタンをクリックする。

・[Feed / Activity Conditions]に標準状態の元素が設定されます。

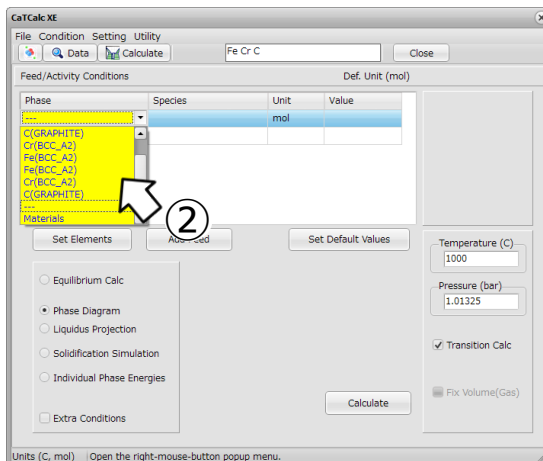
② Value値は手動で入力する。この場合も、b,x,yを用いることが出来ます。

### 2. [Add Feed]を使えば、任意の組成のものをFeedとすることが出来ます。



① [Add Feed]ボタンをクリックする。

・[Feed / Activity Conditions]に一行入力されます。Phaseを"---"のままにするとSpeciesに任意の組成を手入力で設定することが出来ます。

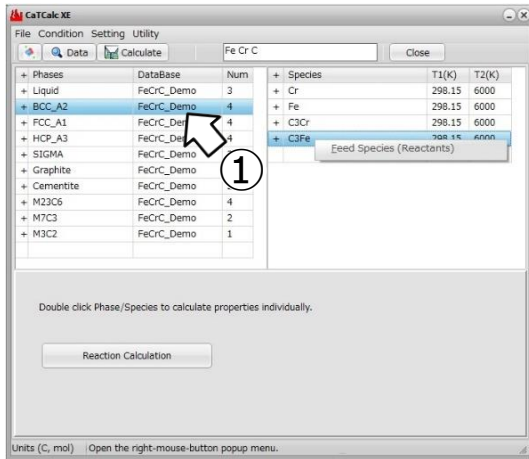


② [Phase]をクリックすると、リストが出ますのでその中から選択することも出来ます。

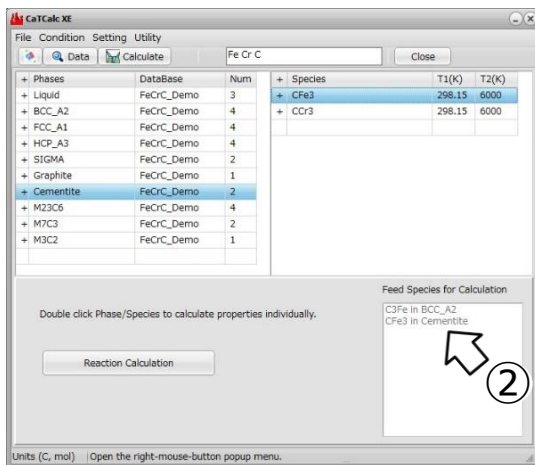
\*（注）混合組成物の「Material」については後述。

## ②計算条件を変更する (Feedの設定)

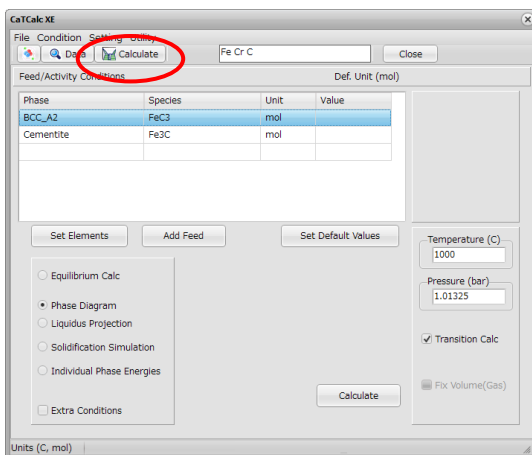
### 3. [Data]画面でFeedを選択する。



① Data画面でFeedとしたいSpeciesが含まれるPhaseを選択し、次にSpeciesのリストからそのSpeciesを選び、マウス右ボタンクリックで現れるポップアップメニューでFeed Speciesに設定します。Feedに設定できるのはSpeciesと純物質Phaseのみです。



②設定したFeedはCalculate画面のFeed/Activity欄に設定されますが、Data画面でも確認できるように左図のようにリスト表示されます（このリストからの削除は出来ませんので、Calculation画面で行います）。



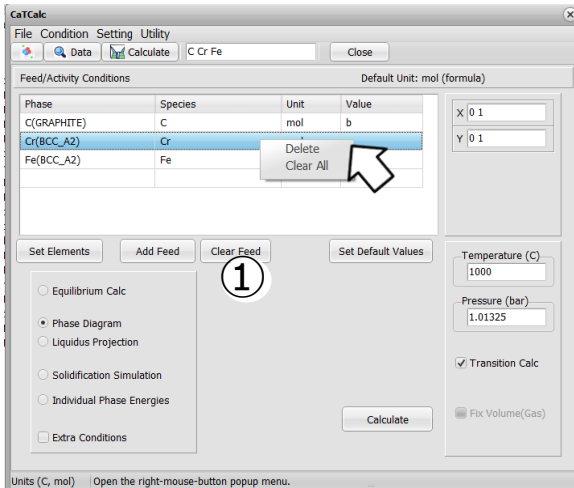
③Calculate画面に移るとFeedが設定されています。この方法は**反応前後のエンタルピー変化**などが必要な計算では最も便利です。

### お勧めの方法

- 一般の反応計算：[Data]画面利用
  - 金属系状態図：[Set Elements]
  - セラミックス系状態図：[Add Feed]
- で手入力、もしくはは[Data]画面利用もちろん、組み合わせも可能です。

## ②計算条件を変更する（Feedの設定）

### Feed設定の削除



①Clearボタンで全消去

②リストの削除対象の行で、Ctrlキー+マウス左クリックで削除されます。あるいは左図のように右ボタンのポップアップメニューでも行えます（クリックする位置によってはポップアップが出ないことがあります。その場合は他の位置をお試しください）。

### Feedの手動設定での注意事項

Feedに設定できる形式は下記の例のような制限があります。

- |                                                     |    |
|-----------------------------------------------------|----|
| ①SiO <sub>2</sub>                                   | OK |
| ②2SiO <sub>2</sub>                                  | OK |
| ③2*SiO <sub>2</sub>                                 | No |
| ④2(SiO <sub>2</sub> )                               | No |
| ⑤(SiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>                   | OK |
| ⑥2SiO <sub>2</sub> *3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | OK |

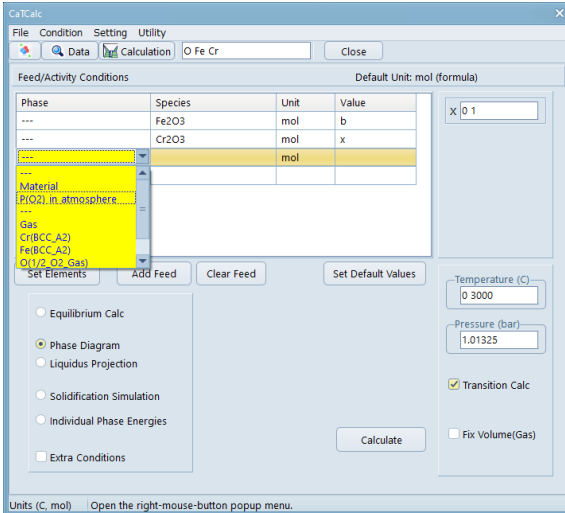
\* 一般に最後が右括弧で終わる場合、その括弧で囲まれた部分は付帯情報として扱われます。なお、付帯情報とは、例えば有機物の異性体を区別する情報などです。

また、**FeedのUnitのmolは常にmole of formula units**の意味であることに注意して下さい。計算後の出力については、Preferenceの設定でmole of atoms を標準に設定できます。入力のFeedでもmole of atomsを用いたい場合は、常にElementsを利用されると良いでしょう。

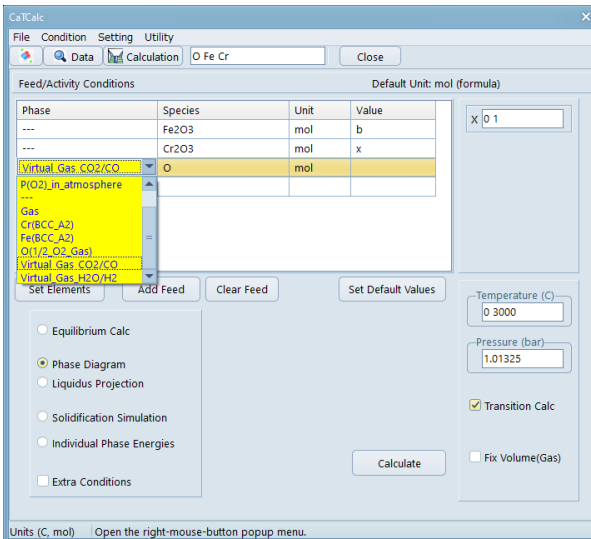
## ②計算条件を変更する（Feedの設定：酸素分圧）

◆Feedとして化学ポテンシャルやガス分圧を指定することも出来ます

1気圧の大気中として、酸素分圧（0.21bar）を指定した計算は良く行われますので、簡単に設定できるように条件を登録しています。デフォルトのValue値として大気中の酸素分圧値から $\log(0.21)=-0.6777807$ が設定されます。これは、任意の分圧値に変更可能です。

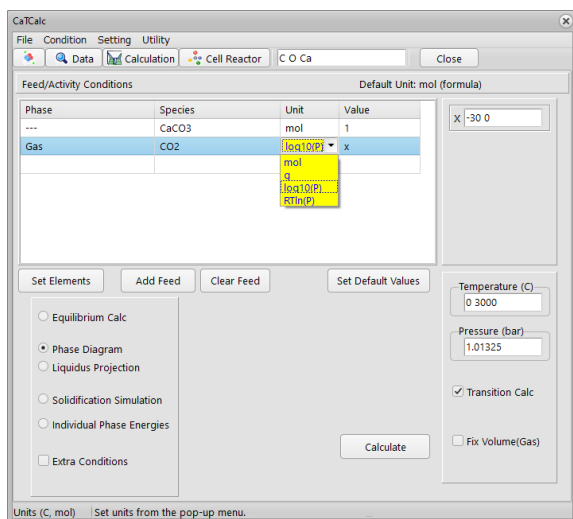


酸素分圧を実際に制御する場合、CO<sub>2</sub>-CO、H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>などのガス圧比を制御する、いわゆる緩衝混合気体法が用いられることがあります。この場合は酸素分圧は温度に依存して変化しますが、そのような条件下で計算を行うためにVirtual\_Gasを用意しています。例えばP(CO<sub>2</sub>)/P(CO)比を制御する場合、下図のようにして酸素分圧を間接的に制御できます。今のところ比は1以下に制限されますが、Unitとしてはlog<sub>10</sub>(P)を選び、CO<sub>2</sub>-COのガス圧比の対数をValueで与えてください。なお、本方法では酸素分圧のみを考慮していますが、現実には炭素の化学ポテンシャルも決定されますので、浸炭などが起きる可能性があり、注意が必要です。

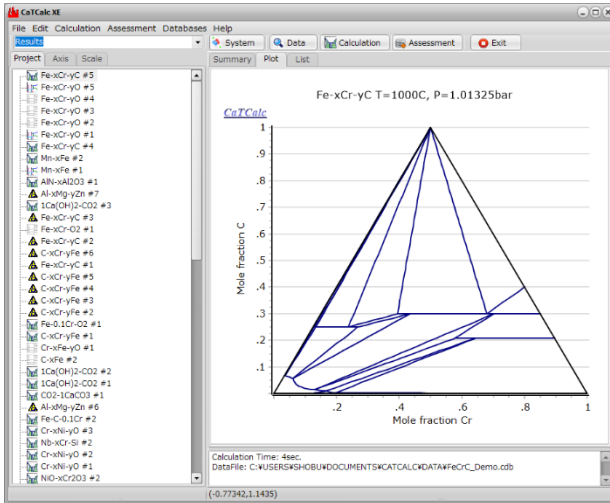


## ②計算条件を変更する（Feedの設定：酸素分圧）

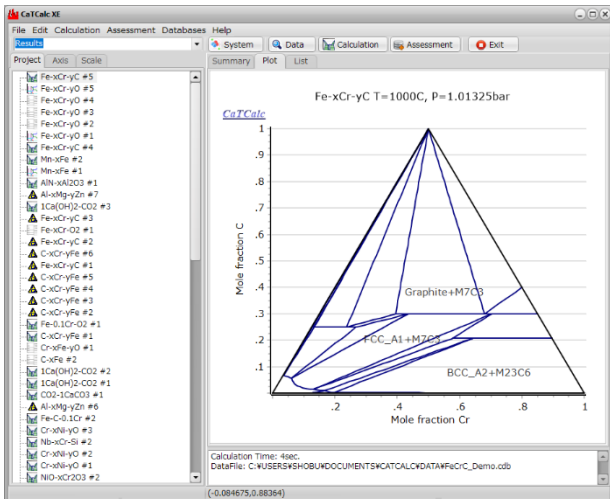
その他のガスの分圧指定や、他の相の成分の活量指定の場合は、前記の「データ画面を利用する方法」を用いて、該当する相の成分をFeedに選び、Feed/Activity ConditionsのUnit列をクリックして活量指定を選んで設定してください。



### ③図を編集する

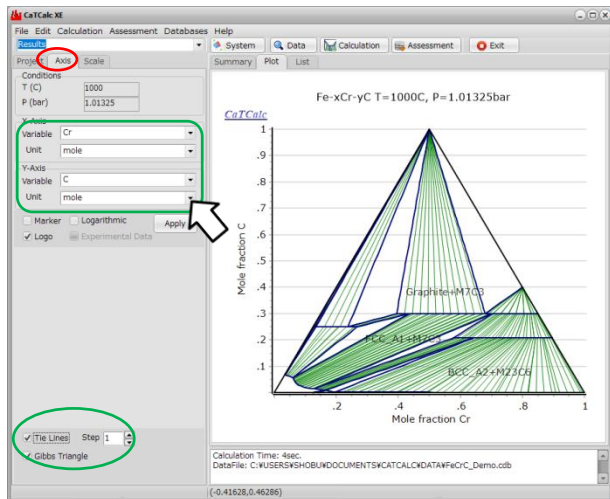


・ 計算結果の図で形が正三角形からずれている場合は、CaTCalcの全体の枠を調整してください。なおPlot領域とメモ領域の境界も移動できます。



#### 相領域にラベル（相名）をつける場合

相名を付けたい領域の上にマウスを置き、[Ctrl]+マウス左ボタンをクリックします。すると、その領域の相名が表示されます。



#### Tie Lineを表示したい場合

左ペインより[Axis]タブを選択します。

“Tie Line”にチェックを入れると図のように緑色で表示されます。

#### X,Yの元素を変更したい場合

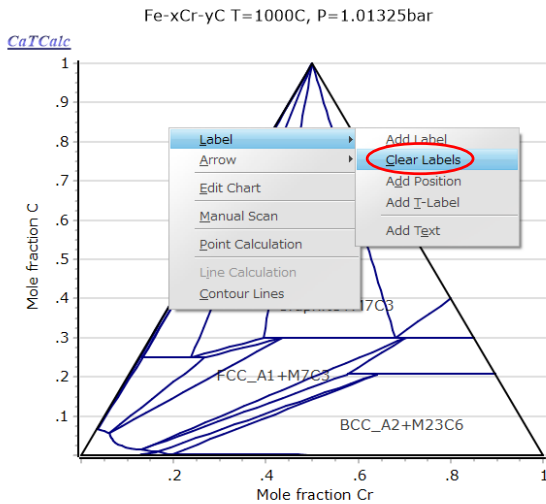
“X-Axis”や“Y-Axis”の値を変更し、[Apply]ボタンをクリックして変更します。

Tie-Line ・ ・ 共存する2相の組成を示す点を結んだ共結線。



### ③図を編集する

#### 全削除

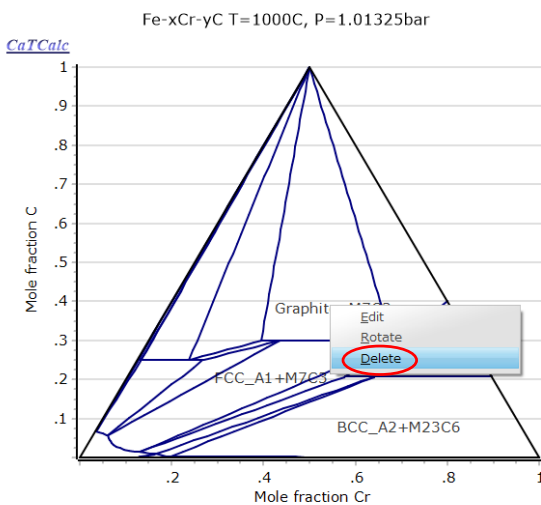


#### 相領域のラベル（相名）を削除する場合

全削除：グラフ上で右クリックするとポップアップメニューが表示されます。“Label-Clear Labels”にて全削除します。

\* グラフ上で右クリックで表示されるポップアップメニューの“Edit Chart”を使うとさらに詳細な編集が可能です。

#### 選択削除



選択削除：削除したい相ラベルの上で右クリックするとポップアップメニューが出ますので“Delete”を選択します。

\* 各ラインの詳細編集はラインの極近傍でダブルクリックをすることで現れる編集ボックスをお使い下さい。また、各ラベルも近傍でダブルクリックすることで編集ボックスが開きます。

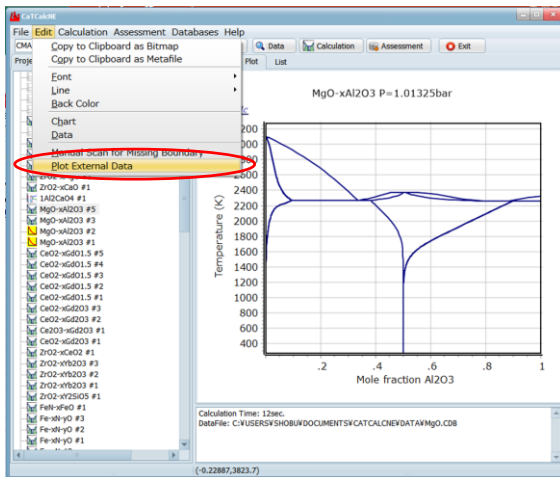
## ④実験点を重ね描画する

	A	B	C	D	E	F
E7						=B7-273.15
1	X(Al2O3)	T(K)	X(Al2O3)	T(C)		
2	0.028853	2633.31	0.028853	2360.16		
3	0.053753	2389.27	0.053753	2116.12		
4	0.08	2249	0.08	1975.85		
5						
6	0.06579	2227.92	0.06579	1954.77		
7	2.82E-02	2128.83	0.0282	1855.68		
8	0.015038	1971.74	0.015038	1698.59		
9	0.003759	1777.43	0.003759	1504.28		
10						
11	0.06015	2972.31	0.06015	2699.16		
12	0.140977	2727.99	0.140977	2454.84		
13	0.317669	2249	0.317669	1975.85		
14	0.317669	2249	0.317669	1975.85		
15	0.370301	2317.64	0.370301	2044.49		
16	0.5	2378	0.5	2104.85		

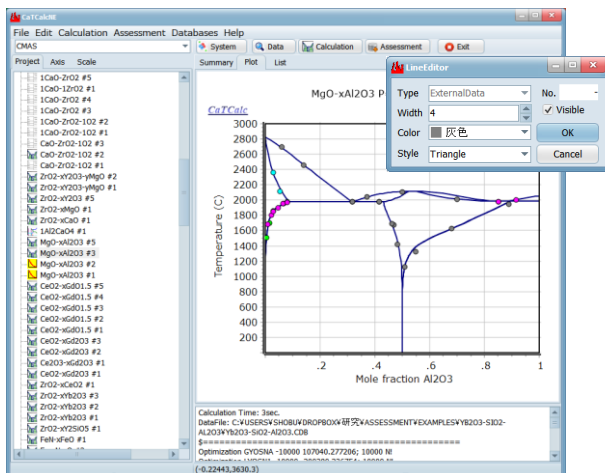
計算結果に実験データを追加描画する方法を示します。

実験データをXYデータとしてクリップボードに保存します。タイトル行も含めてコピーしてください。温度の単位など、スケールに注意してください。

\*空の行でデータをグループ分けします。マーカーの色はグループごとに自動設定されます。



メニューの[Edit]-[Plot External Data]でデータをプロットします。

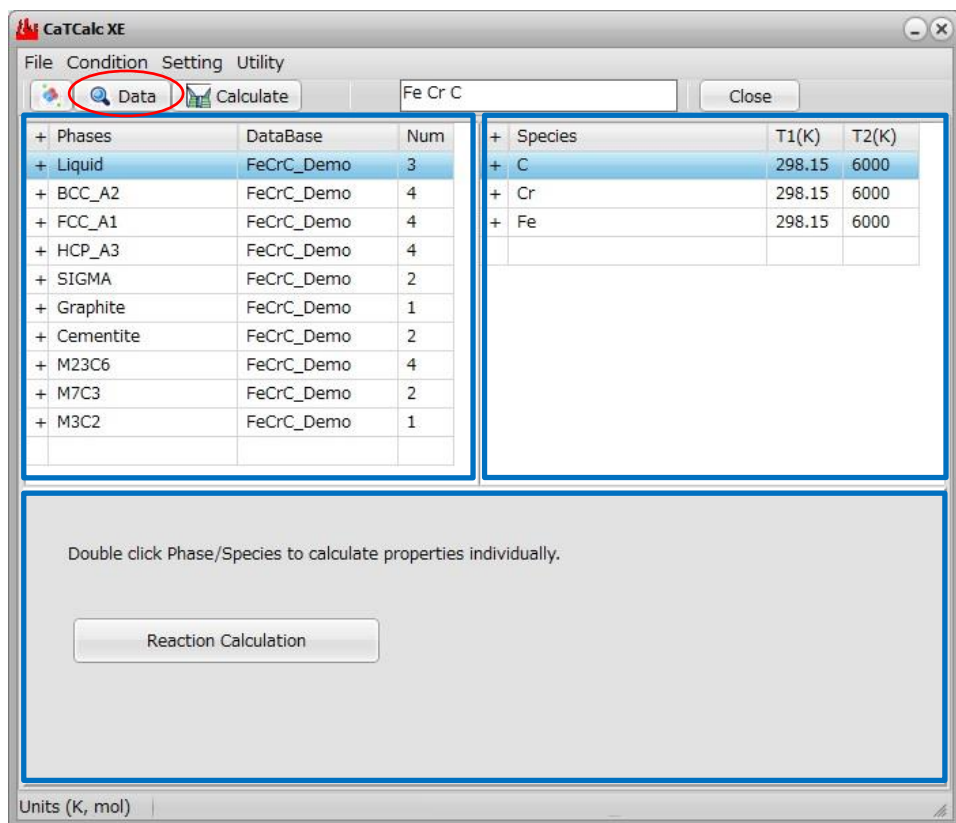


マーカーの編集：マーカーをダブルクリックをすると編集ボックスが出現します。

削除：マーカーを選択し、右メニューのDelete-Seriesを使用します。

## ④ 拡張機能 (Data画面)

System画面で選択したデータの詳細がそれぞれ表示されます。

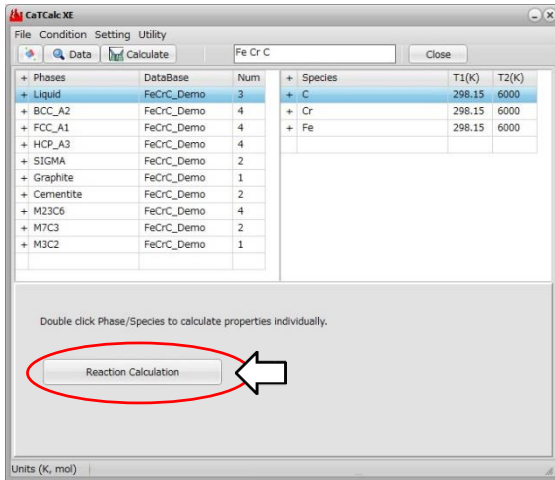


Phase: 相のリスト

Species: 選択されている相を構成する化学種リスト

Reaction Calculation: 化学反応計算を行うパネル

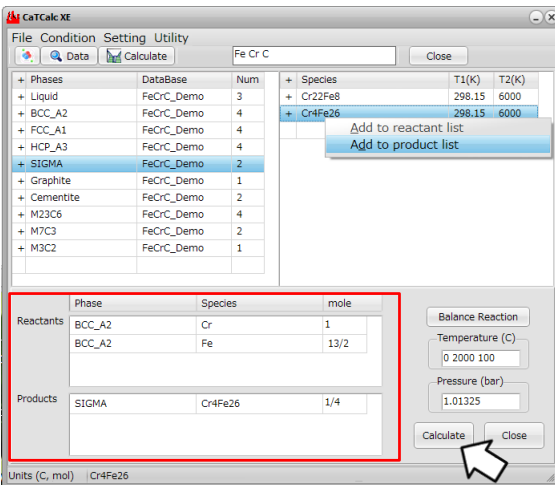
## ④ 拡張機能（個別反応計算）



### [Reaction Calculation]の目的

反応物と生成物を指定した個別の化学反応の計算を行うものです。

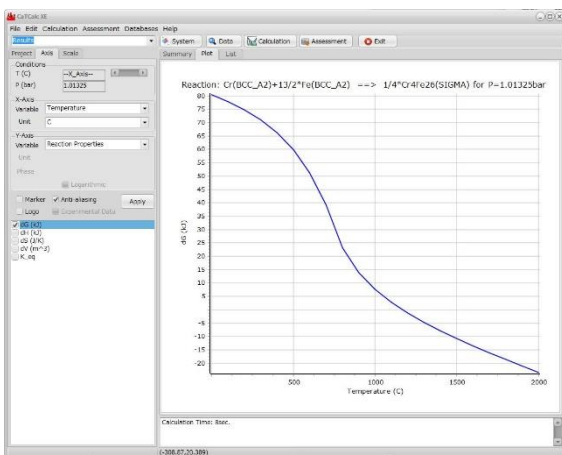
\* 全ての反応を考慮した全体的な反応は Calculation画面の平衡計算で行うことに注意してください。



反応物と生成物は、[Reaction Calculation] ボタンを押した後で、Speciesリストのポップアップメニューで設定します。

[Balance Reaction]を押すと反応式を自動でバランスさせることができます。

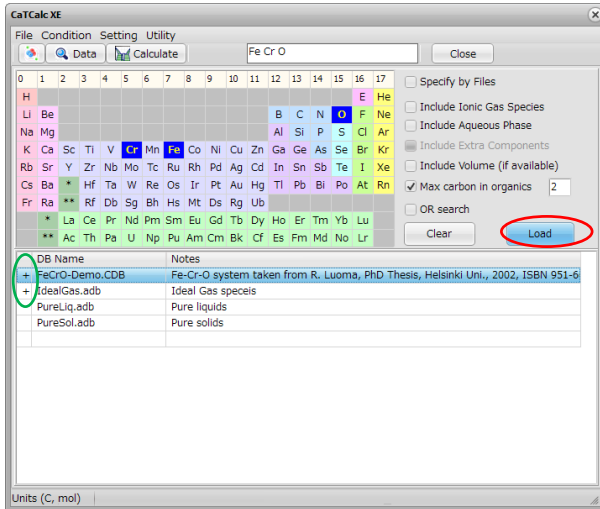
温度、圧力を設定して反応計算を開始します。



結果は連続計算では図で表示され、一点計算ではListで表示されます。なお、反応計算の結果は自動保存されませんので注意してください。必要であればメニューの[Edit]でコピーして手動で保存して下さい。

## ⑤ポテンシャル図

二元系、三元系の状態図計算と同様の操作で、ポテンシャル図も作図できます。



1. System画面でFe, Cr, O を選択する。

- ここではFeCrO\_Demo.cdbとIdealGas.adbを選択する。

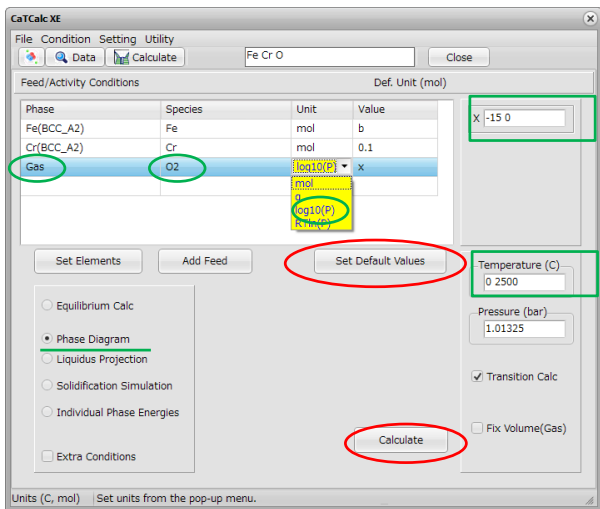
2. [Load]ボタンをクリックする。

- 熱力学データを読み込みます。
- Calculation画面で計算条件を設定します。

3. 計算の種類はPhase Diagram

4. [Set Default Values]をクリック

- デフォルト値を以下の通りに変更します。



“Phase”のO (Gas) をマウスクリックしてプルダウンリストを表示させ“Gas”を選択します。同様に“Species”も“O2”を選択します。最後に“Unit”を“log10(P)” (分圧指定) に変更します。

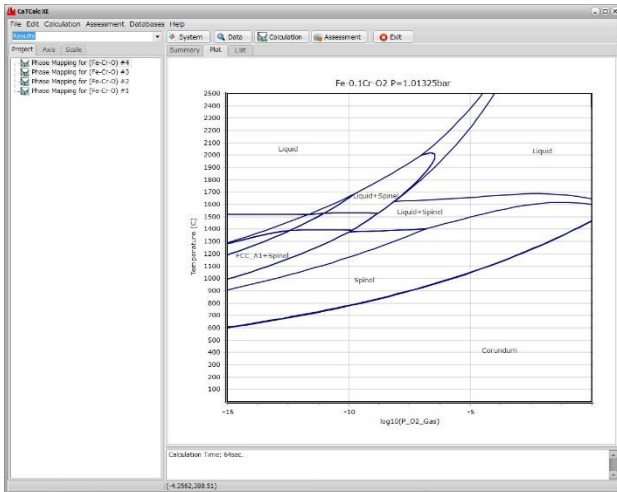
- FeとCrのValueをそれぞれbと0.1に、O2のValueをxに設定します。

- 温度とx値を図のように指定します。

5. [Calculate]をクリック

次ページへ

## ⑤ポテンシャル図



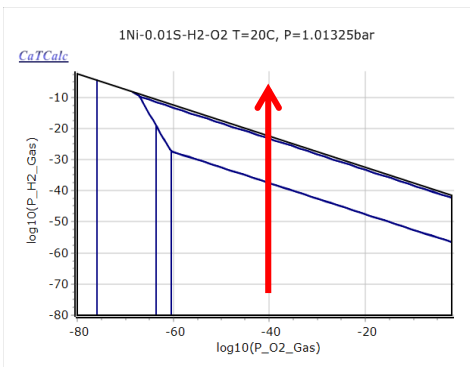
- ・ 計算結果が表示されます。

設定内容によって計算に時間がかかりますが、そのまましばらくお待ちください。

- ＊左図では、Ctrlキー+左クリックで相名のラベル付けを行っています。

＊注 この場合、「 $b = 1 - y$ 」です。つまり、活量指定計算で結果として定まるO2分は総量:bに含まれません。

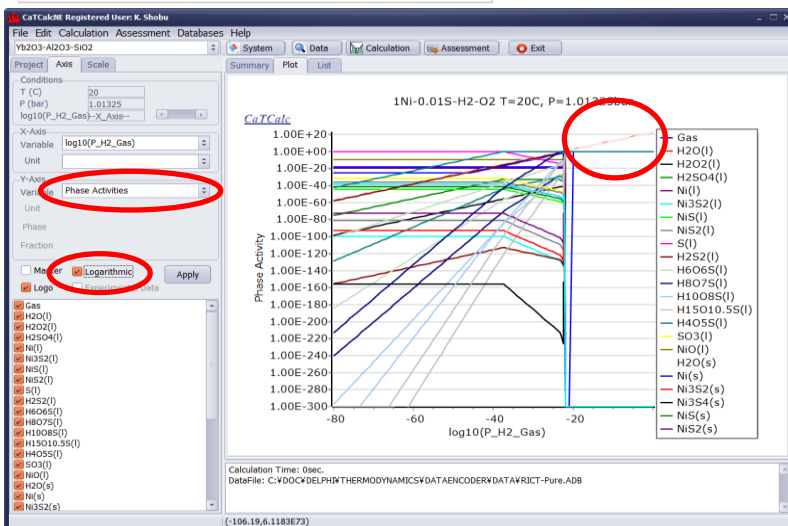
## ＊ポテンシャル図の不安定領域について



- ・ ラベル付けでUnstableやErrorと表示される部分が出てくる場合があります。その場合は平衡計算で原因を確認して下さい。

・ 左図では、例として赤線に沿った平衡計算を行った結果を示しています。

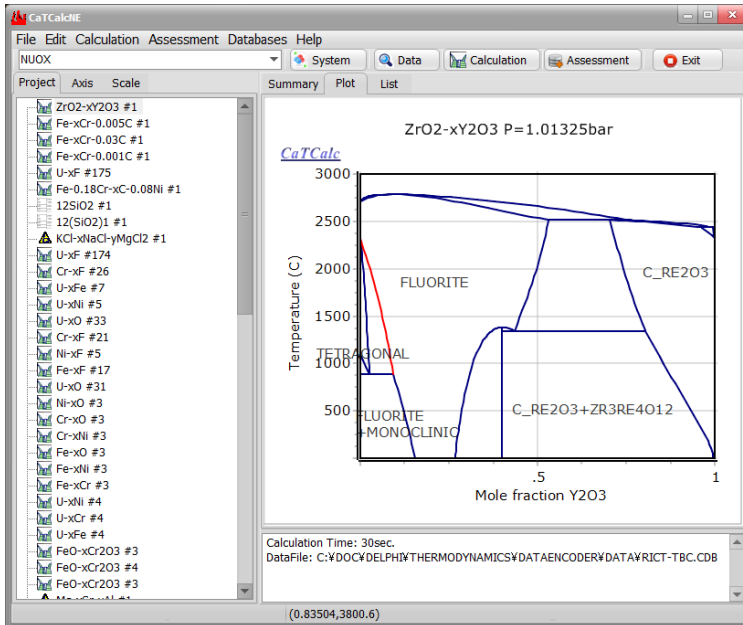
- ・ Phase activityを表示すると、活量が1を越える相があることがわかります。つまり、その条件では平衡状態は達成できません。



- ・ なお、該当するlineをダブルクリックして表示されるEditorで相名がわかります。

## ⑥ T0-Line計算

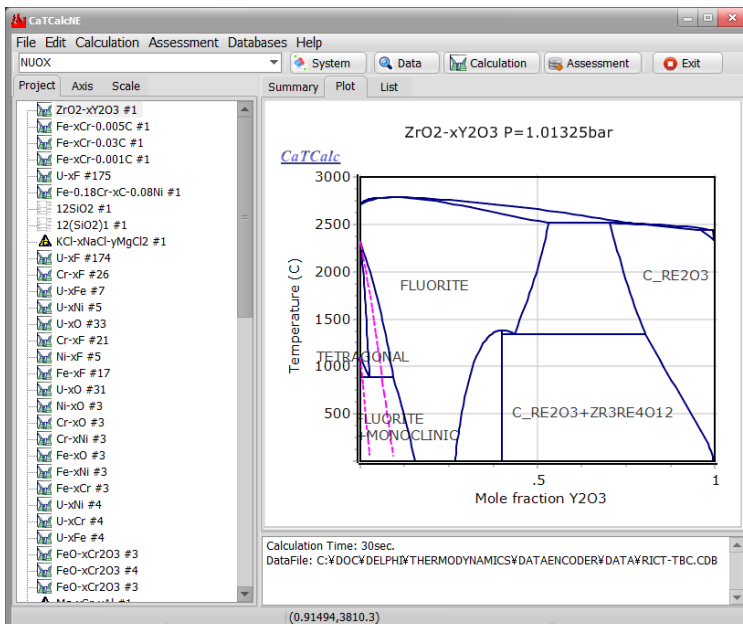
T0-温度は同じ組成の二相が同じGibbsエネルギーを有する温度ですが、マルテンサイト変態などの無拡散変態で重要になります。



- ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系のマルテンサイト変態に関するT0線の計算例を示します。

- この系ではCubicのFluorite相からTetragonal相へのマルテンサイト変態が起こります。

- そこで赤で示した相境界線をマウスで選択し、右ボタンメニューの[T0-line Scan]を押すと自動でT0温度線を計算します。

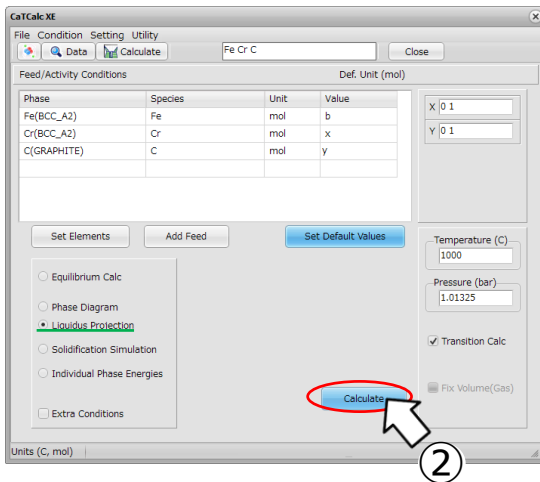


- TetragonalからMonoclinicへのT0線も計算した結果を左に示します。

## V-3. 液相面図

### ①液相面図計算

液相面図は、液相面の交線である Univariant Line と等温線（温度等高線）により表示されます。そこでまず、Univariant Line を計算します。なお、Univariant Line の計算は通常3成分系で表示は2Dですが、一般の多成分系では1D～6DまでのUnivariant Line計算が可能です。温度は自動で計算されますので、設定では任意の一定値とします。

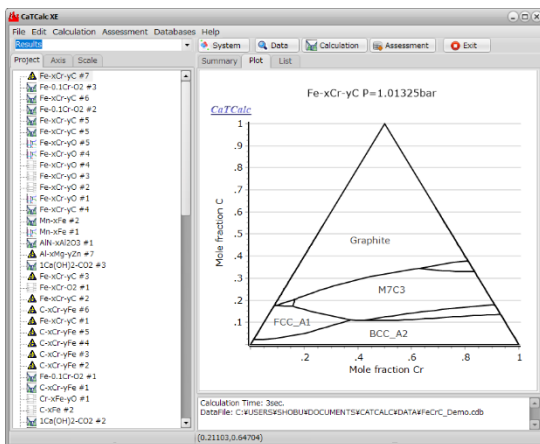


1. FeCrC\_Demo.cdbを用いてFe-Cr-C系のデータを読み込む。

2. 計算の種類で“Liquidus Projection”を選び[Set Default Values]をクリックする。

3. [Calculate]ボタンをクリックする。

・計算が開始されます。



・液相面図が表示されます。必要に応じてラベル付けを行います。

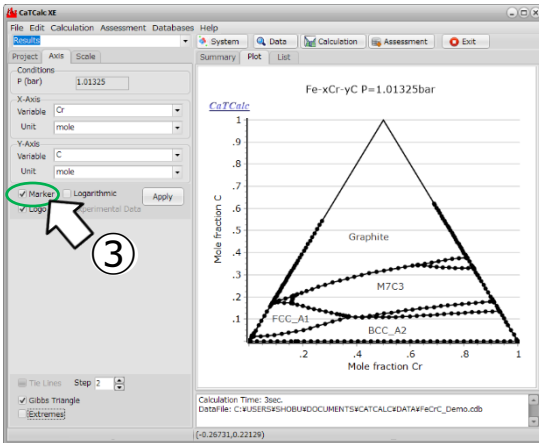
\* 液相面図における相ラベルは、初晶（温度低下に伴い、液相から最初に晶出する固相）の相名です。

\* 注 液相線温度は上限4000Kに設定しています。



# ①液相面図計算

## Marker

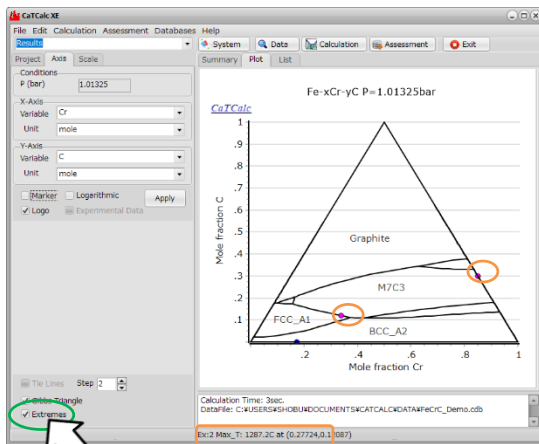


3. [Axis]タブの“Marker”にチェックを入れる。

・markerは計算点です。Axis軸上の計算を確認することができます。

\*注 液相線温度計算は上限4000Kに設定しています。

## 温度の極値点



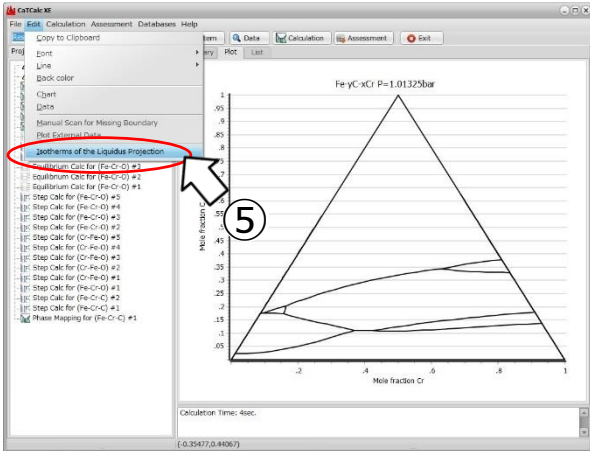
4. [Axis]タブの“Extremes”をチェックする。

\* Extremes は Univeriant Line 上などでの温度の極大点 (赤) および極小点 (青) を表示するものです。

・ Shiftキーを押しながらマウスのカーソルをこれらの極値点に合わせると、下欄の Status barに情報が簡易表示されます。

# ①液相面図計算

## 等温線

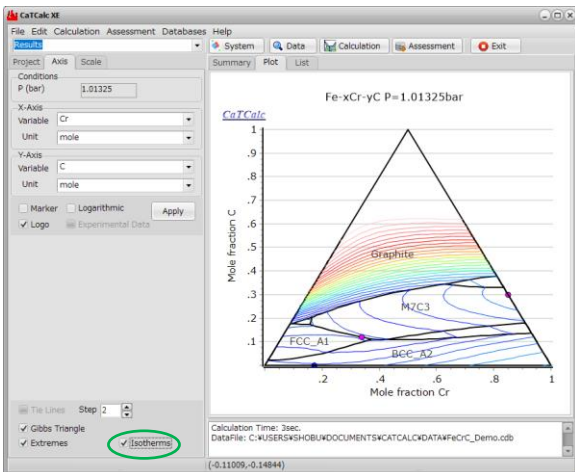
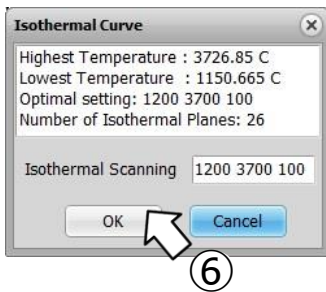


5. 等温線はメニューバーの[Edit]-[Isotherms of the Liquids Projection] を選択するか、あるいは、Plot画面のポップアップメニューで [Isothermal Curve] を選択。

- ・ <Isothermal Curve> 確認画面が表示されます。Liquidus Projection の計算で得られた情報をもとに、最適な設定値を自動計算し、表示します。必要に応じて設定を変更してください (Start値、End値、Step値)。

6. [OK] ボタンをクリックする。

- ・ 等温線図が計算表示されます。



\* [Axis]タブに“Isothermal” チェックボックスが表示されます。ここで等温線の表示の On/Off が可能です。

\* ポップアップメニューの[Edit Chart]ではより詳細な設定が可能です。

\* 液相線検出の上限温度は内部で4000Kに設定していますので、それ以上の等温線は計算されません。

## ①液相面図計算

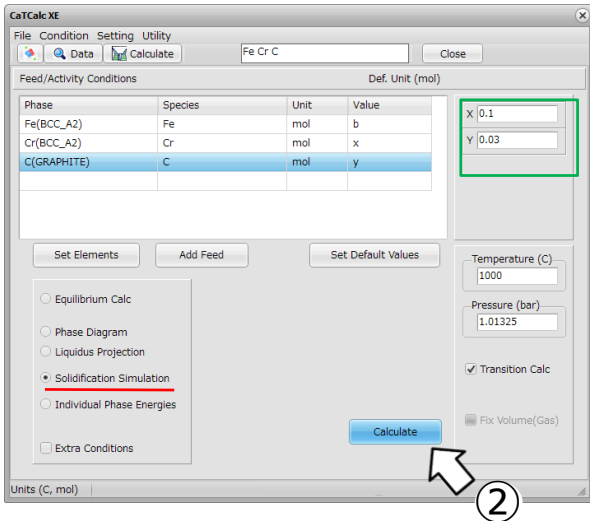
上記の2Dの場合を例にとると、三成分系の液相面図の作図アルゴリズムは、まず、  
① $(X,Y)=(0,0), (0,1), (1,0)$ の各端点組成において凝固点を検出し、  
②次にそれらの凝固点を初期値として3つの二成分系の液相線を定めます。それによって、三成分系の液相線の端点が定まりますので、  
③最後にそれらを初期値として三成分系のUnivariant-line液相線をTrace する、  
というものです。よって、三成分系の場合、液相線の検出はほぼ完全とされます。

しかし、3D以上の多成分系では簡略化しています。つまりパラメータ $(X,Y,Z,W,A)$ の順に従い、まず全てをZeroとした1点組成 (Balance指定の成分) で凝固点を検出し、次にB-Xについて2Dの液相線を定め、次に $(B,X,Y)$ について3Dの液相線を定め、次に $(B,X,Y,Z)$ について・・・というようにして多元系のUnivariant-lineを定めています。従って、NDの多元系の液相線ではパラメータを入れ替えた計算も行う必要があります。なおNDでExtremeは液相線上のみです。

特に何も指定しない場合は母相 (Parent Phase) として液相が自動設定されますが、Phase List でのTarget指定により液相以外の相を母相に選択することもできます (Ⅶ参照)。

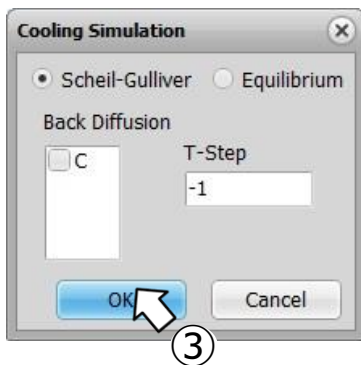
## V-4. 凝固シミュレーション

凝固シミュレーションでは、計算条件を全て一点の固定値に設定します。



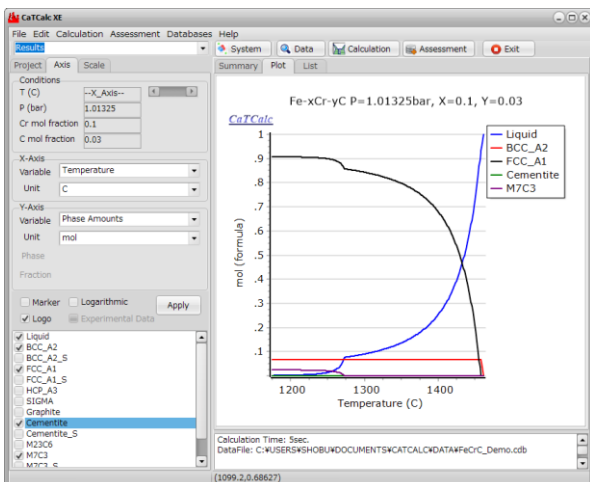
1. FeCrC\_Demo.CDBからFe-Cr-C系のデータを読み込み、計算種類はSolidification Simulationを選択し、[Set Default Values]を押して左図のように設定を修正する。

2. [Calculate]ボタンをクリックする。



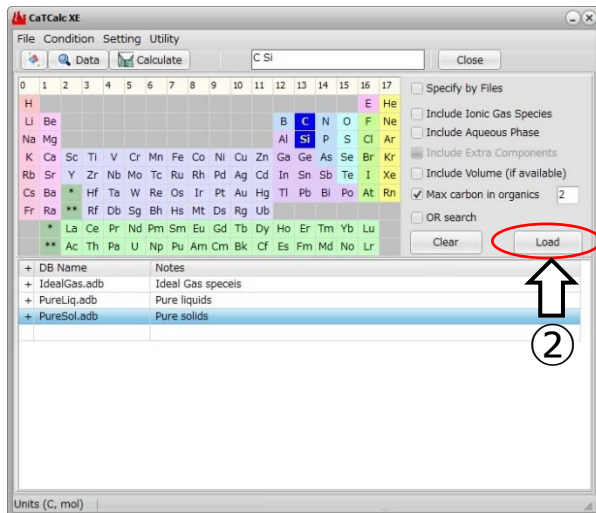
3. “Cooling Simulation” 画面が表示される。

・ここでは“Cの逆拡散”にチェックを入れず、そのまま[OK]ボタンをクリックします。  
\* Cの逆拡散を考慮したシミュレーションはパラ平衡と呼ばれるものです。



・計算後、自動でグラフが表示されます。凝固シミュレーションの詳細や結果の意味については、書籍や文献等を参照して下さい。

# V-5. 断熱計算



1. System画面でSi,Cを指定し、IdealGas.adb、PureLiq.adb、PureSol.adb を選択する。

2. [Load]ボタンをクリックする。

・ 選択したDBを読み込みます。

3. [Calculate]ボタンをクリックする。

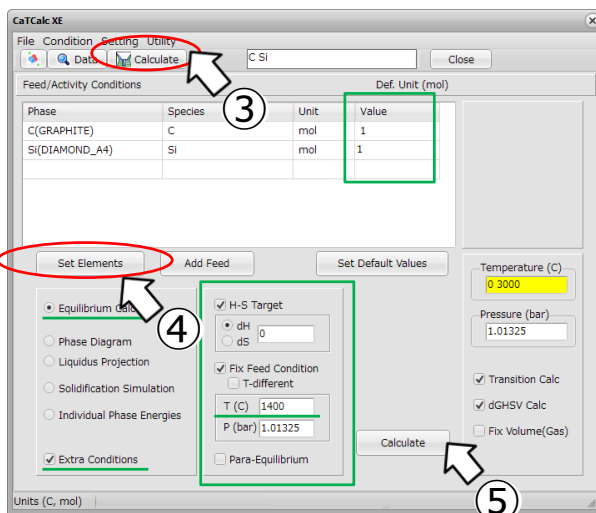
4. [Set Elements]ボタンをクリックする。

・ Valueのデフォルト値をそれぞれ「1」に設定します。

・ “Equilibrium Calc”をチェックします。

・ “Extra Conditions” と “H-S Target” にチェックを入れ、“Fix Feed Condition” の温度を1400℃にします。これはこの温度程度で反応が急速に始まるからです。

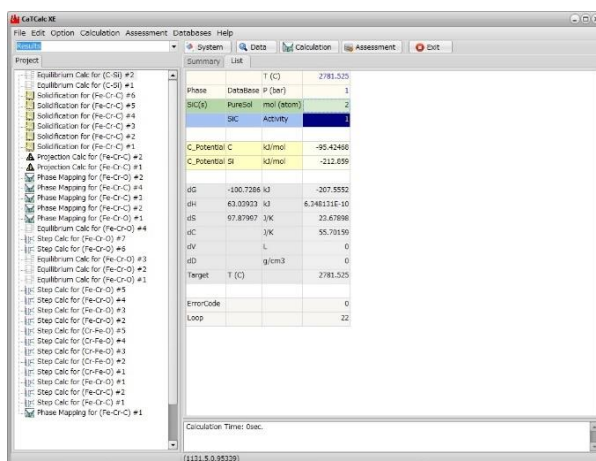
“Temperature”の編集ボックスの色が黄色に変わりますが、これは温度をターゲット変数として計算することを示しています。その値は計算で決まりますので、設定値は無視されます。



5. [Calculate]で計算を実行する。

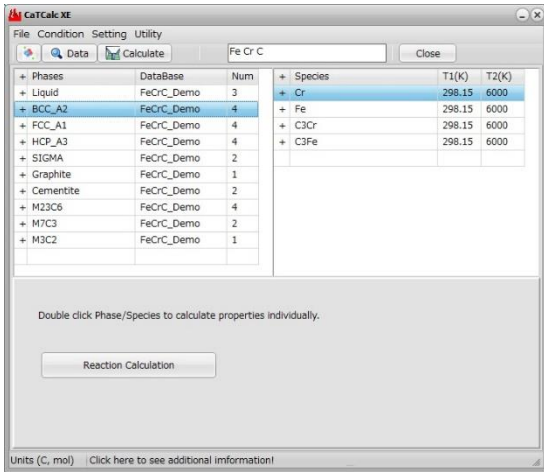
・ 計算結果が表示されます。

\* 断熱燃焼温度は2800℃近くになり、固相のSiCが生じることがわかります。これはSiとCの反応熱のため温度が上昇したということを示します。

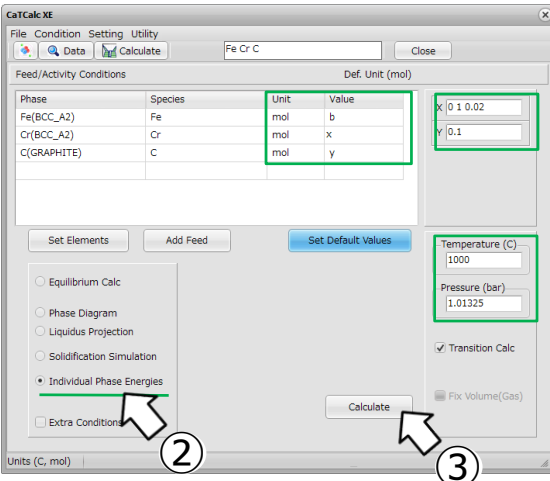


## V-6. Individual Phase Energy (個別の相の計算)

個別の相のエネルギー計算は、各相のGibbsエネルギーの振る舞いを一度に比較する場合に便利です。また、各相の混合エンタルピーや混合エントロピー、相の成分の変化、キュリー温度の変化などを計算することが出来ます。



1. Data画面で対象とする相を選択する。

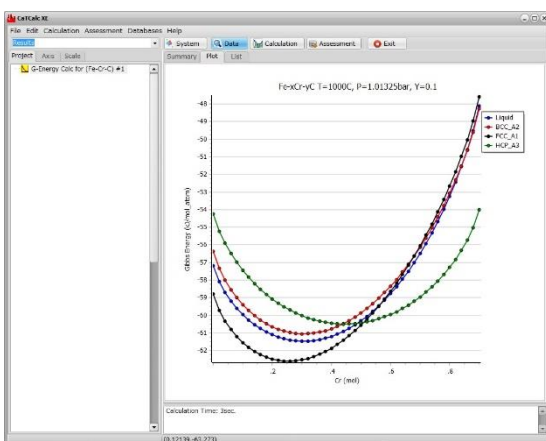


2. Calculation画面で計算条件を設定する。

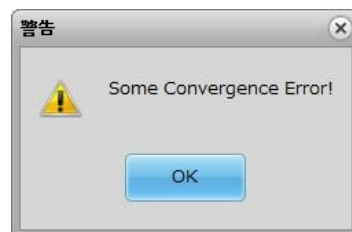
- "Individual Phase Energy" を選択
- [Set Default Values]ボタンをクリック

3. [Calculate]ボタンをクリックする。

- 計算結果が表示されます。

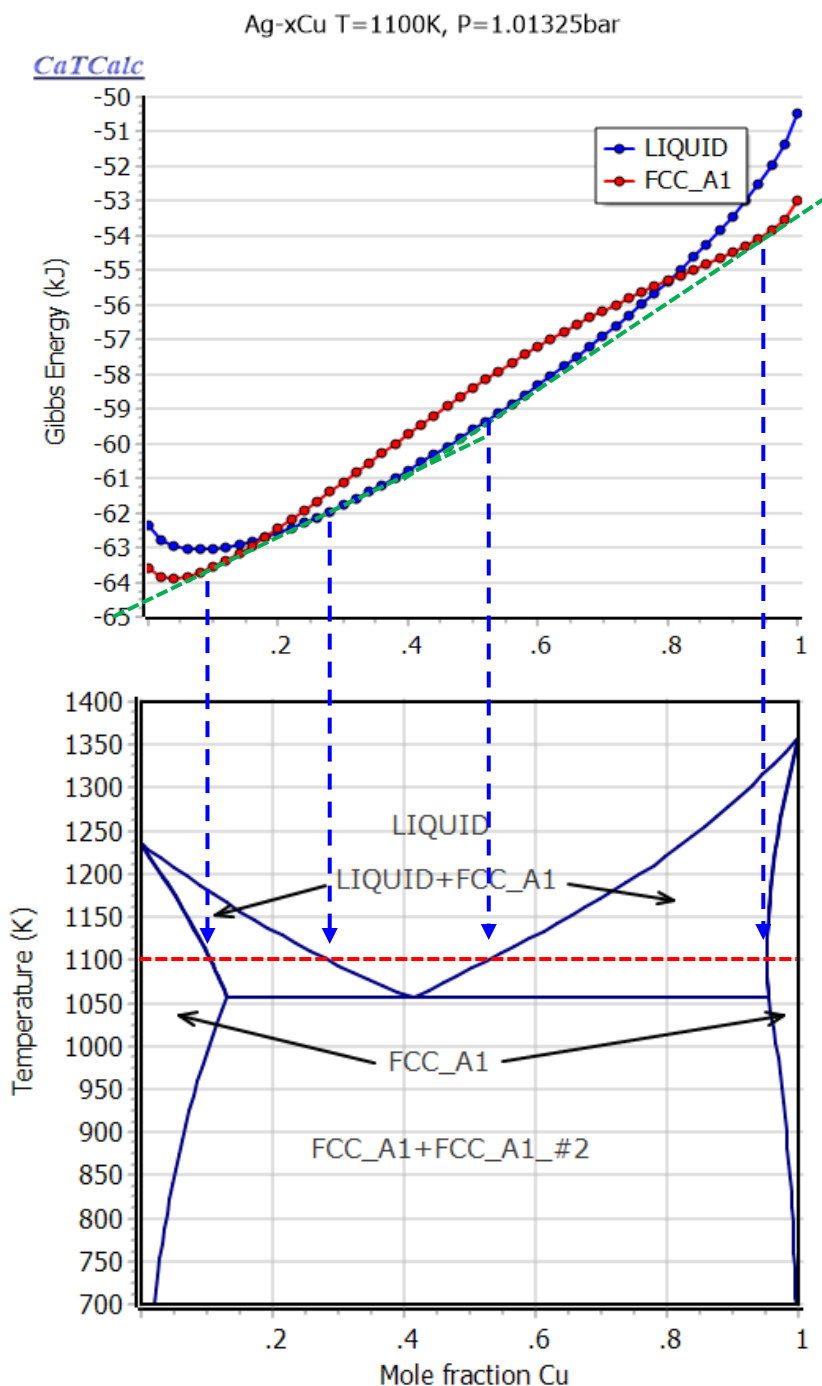


\* 化学量論組成の純物質相などで、指定した計算条件では計算不可能な場合も含まれている場合はエラーメッセージが出ます。これらは無視して下さい。



# ①各相のGibbsエネルギーと状態図の関係

下図はAg-Cu系の1100KにおけるLIQUID相とFCC\_A1相のGibbsエネルギーと状態図の関係を示したものです。系全体の最低Gibbsエネルギーを与える相、または相の組み合わせが安定相として出現します。





## ②混合エンタルピー、混合エントロピー、相の成分

Ni-Al系のFCC\_A1相を例に混合エンタルピーや混合エントロピー、相の成分の計算法を示します。

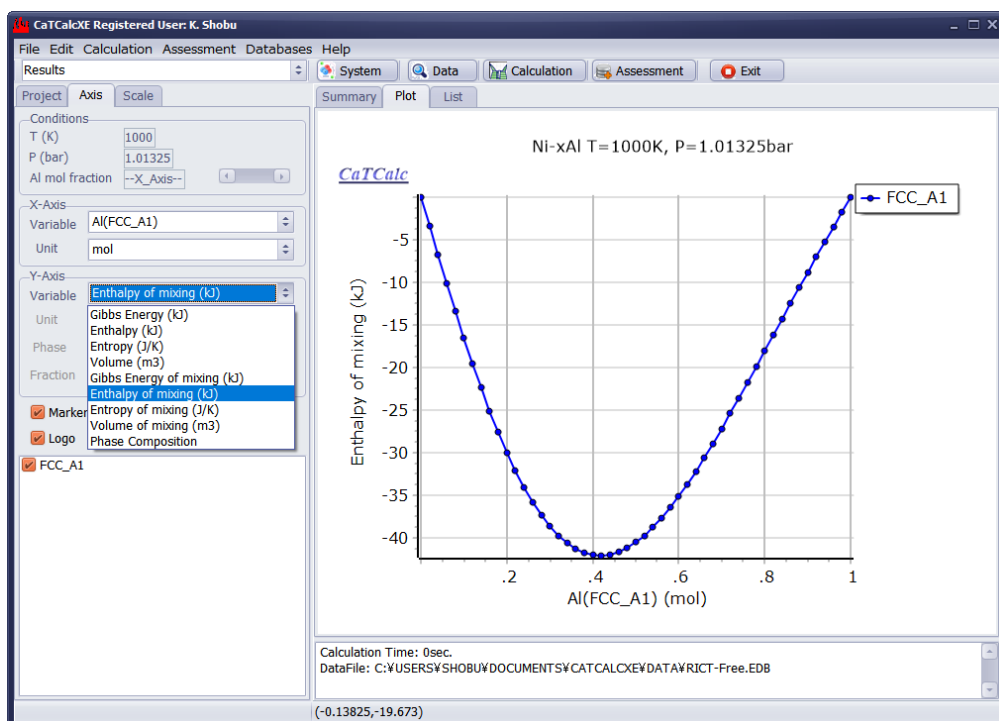
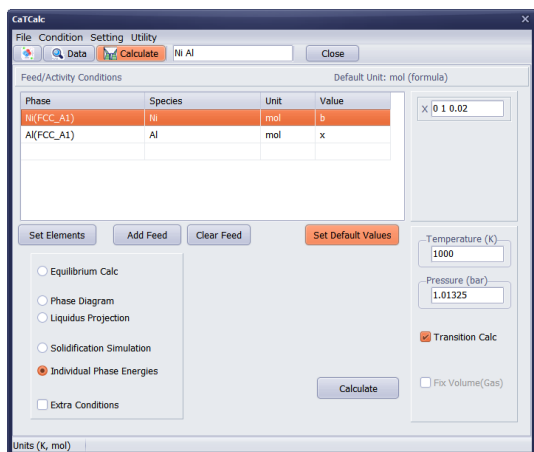
1. [System]画面でRICT-Free.EDBを用いてNi-Al系のデータを読み込む。  
(表示無し)

2. [Data]画面でFCC\_A1相のみを選ぶ。  
(表示無し)

3. [Calculation]画面で“Individual Phase Energies”を選び[Set Default Values]をクリックする。

4. 温度を設定し、[Calculate]ボタンをクリックする。

5. 結果が表示されます。Y-AxisのVariableとして“Enthalpy of mixing” (混合エンタルピー) を選ぶと下図のような結果が表示されます。混合エントロピーや相の成分も表示できます。





### ③ボア磁子、キュリー温度の計算

CALPHADでは磁性はInden-Hillert-Jarlモデルが標準で使われています。以下、Fe-Co系のFCC\_A1相を例に、ボア磁子、キュリー温度の計算法を示します。

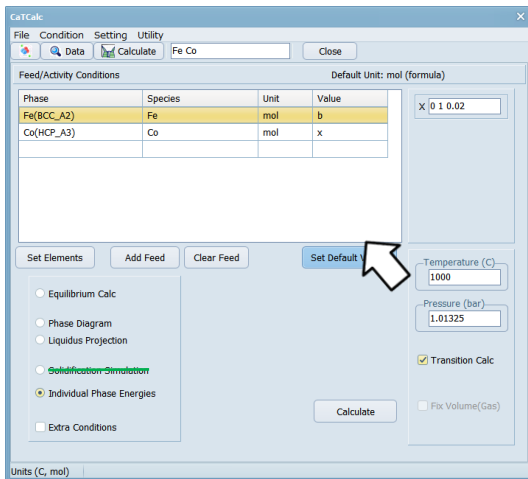
1. [System]画面でRICT-Free.EDBを用いてFe-Co系のデータを読み込む。(表示省略)

2. [Data]画面でFCC\_A1相のみを選ぶ。(表示省略)

3. [Calculation]画面で左図のように“Individual Phase Energies”を選び[Set Default Values]をクリックする。

4. [Calculate]ボタンをクリックする。(計算温度は適当な値でOKです。)

5. 磁性パラメータの計算結果はListでのみ表示されます。磁性のある相では最下行にボア磁子とキュリー温度(負の場合はネール温度)が表示されます。グラフ化が必要な場合は、メニューの[Edit]-[Copy to Clipboard]を使って結果をExcelなどにコピーし、そちらで作図して下さい。

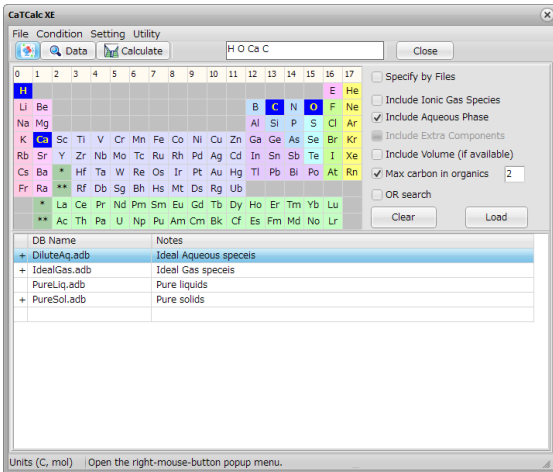


		1.01325	1.01325	1.01325	1.01325	1.01325	1.01325		
P (bar)		1.01325	1.01325	1.01325	1.01325	1.01325	1.01325		
T (C)		1000	1000	1000	1000	1000	1000		
Phase	DataBase	Co mol fraction	1E-10	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1	0.12
FCC_A1	RICT-Free	mol (atom)	1	1	1	1	1	1	1
	Activity		1	1	1	1	1	1	1
Element	Fe		1	0.98	0.96	0.94	0.92	0.9	0.88
Element	Co		1E-10	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1	0.12
Total values	G (kJ)		-62.29883	-63.50307	-64.40485	-65.18672	-65.88731	-66.5249	-67.11015
	H (kJ)		37.61999	37.43552	37.26055	37.09497	36.93865	36.7915	36.65338
	S (J/K)		78.48158	79.28256	79.85344	80.3375	80.765	81.15021	81.50142
	V (m3)		0	0	0	0	0	0	0
Magnetic	BMag		-0.7	-0.591313	-0.4879236	-0.3897193	-0.2965876	-0.208416	-0.125092
	TC (K)		-67	-60.01749	-52.43537	-44.28178	-35.58483	-26.37267	-16.67341

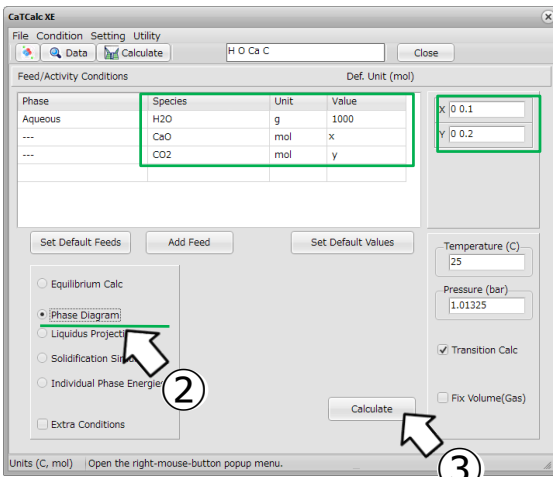
# V-7. 水溶液系の計算

## ①状態図計算

水溶液系も他の物質と組み合わせて計算することが可能です。CaO-CO<sub>2</sub>の水溶液系の状態図計算例を示します。

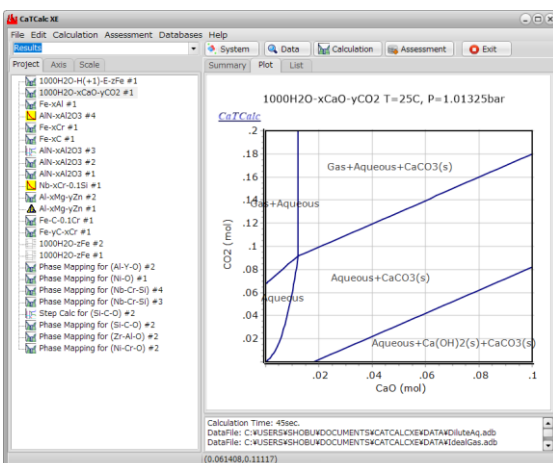


1. System画面で[Include Aqueous Phase]をチェックし、左図のように元素を指定の後、DiluteAq.adb、IdealGas.adb、およびPureSol.adbを選択しデータを読み込む。なお、DiluteAqは希薄水溶液のデータベースです。



2. Calculation画面で計算条件を設定する。

- “Phase Diagram” を選択
- [Set Default Values]ボタンをクリック
- 二行目、三行目を左図のように修正する。

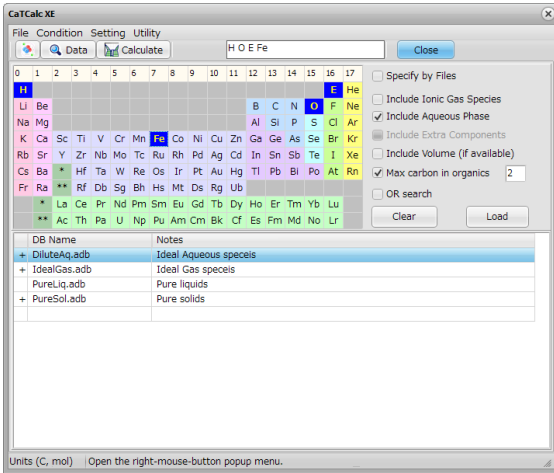


3. [Calculate]ボタンをクリックする。

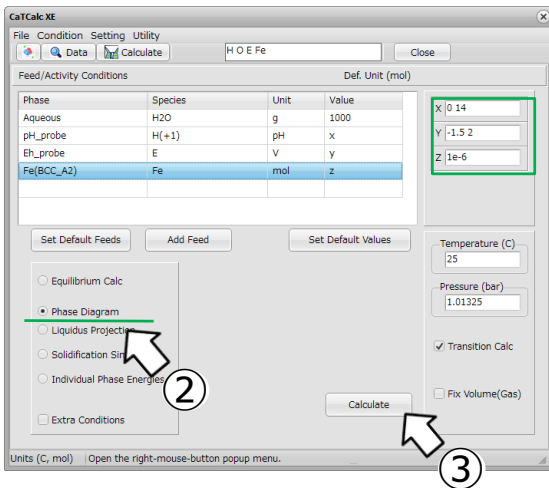
- 計算結果が表示されます。

## ② プールベ図計算

プールベ図（電位-pH図）計算ではchargeが必要になりますので元素としてEも選択します。以下ではFeのプールベ図の例を示します。

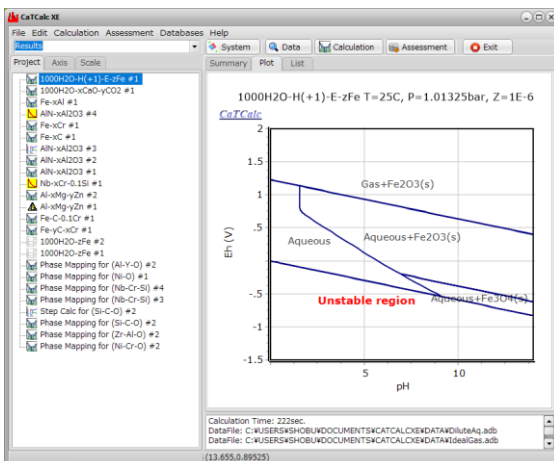


1. System画面で[Include Aqueous Phase]をチェックし、左図のように元素を指定の後、DiluteAq.adb、IdealGas.adb、およびPureSol.adbを選択しデータを読み込む。



2. Calculation画面で計算条件を設定する。

- “Phase Diagram” を選択
- [Set Default Values]ボタンをクリック。
- \*Eが含まれている場合はDefaultではpHとEhが同時に設定されます。必要が無い場合は削除してください。
- 左図のようにパラメータ値を修正する



3. [Calculate]ボタンをクリックする。

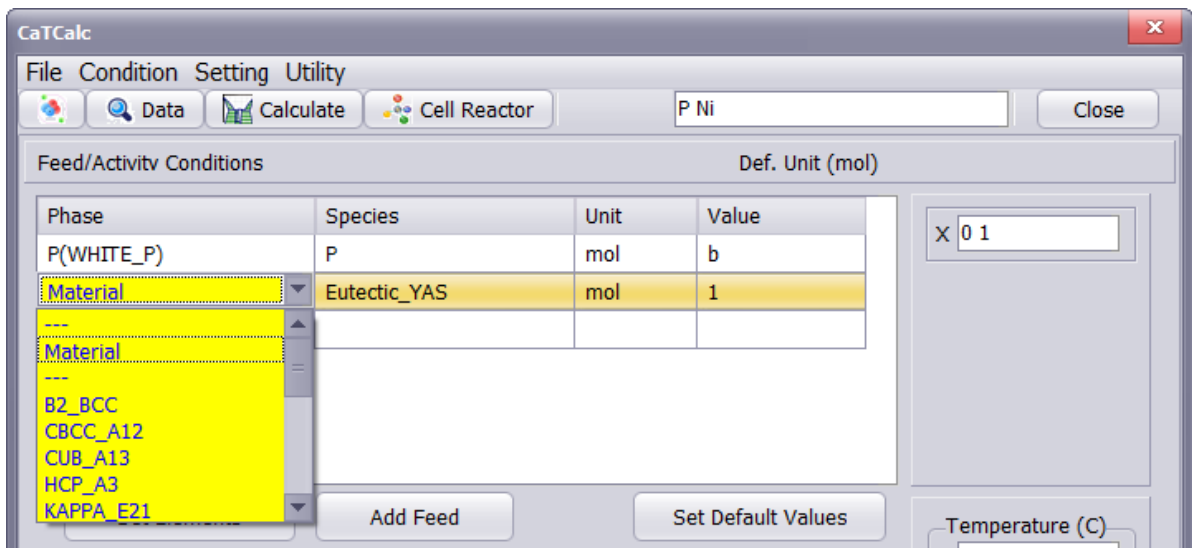
- 計算結果が表示されます。

**(\*重要) Eの利用について**  
通常の中性条件での水溶液系の計算でも、Eを陽に含んで計算することが可能です。多成分系ではその方が計算が安定する場合があります。

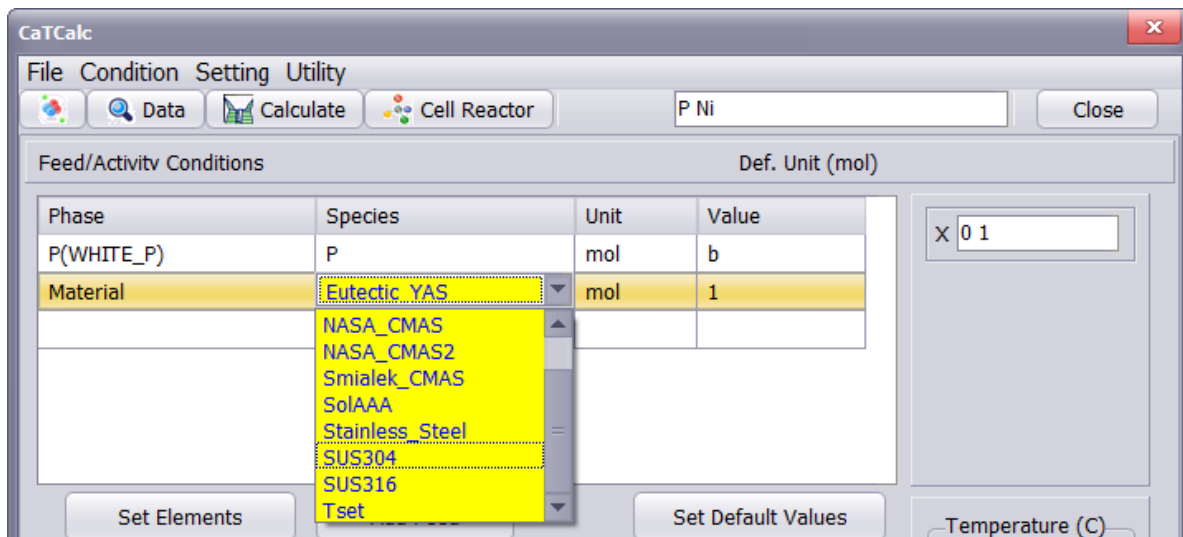
## VI. ユーザ定義物質(Material)とユーザ定義関数

### VI-1. ユーザ定義物質(Material)の使用

- \* Materialは混合物 (Mixture) で、元素組成で定義します。
- \* 定義ファイルは拡張子がSMFのテキストファイルで、下記フォルダに保存します。  
/ユーザ/ドキュメント/CaTCalcXE/Materials
- \* Materialは計算条件の設定時に利用します。まず、[Add Feed]で行を追加し、Phase欄をクリックしてドロップダウンリストからMaterialを選びます。



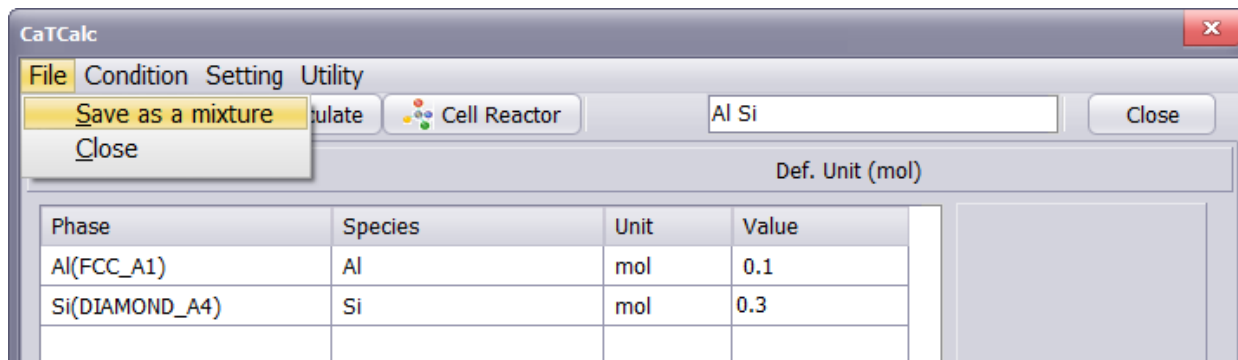
次にSpecies欄をクリックし、ドロップダウンリストから希望のMaterialを選択します。



\* 計算実行時、Materialに定義されている成分の熱力学データがまだ読み込まれていない場合はメッセージが出て自動でデータ読み込み画面に移動しますので、データベースを選んでください。

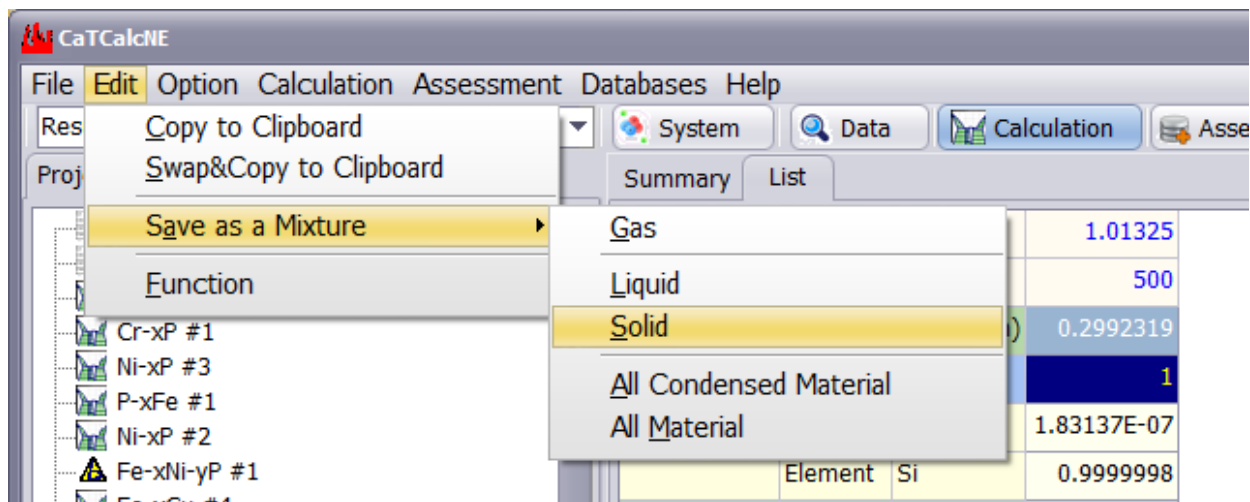
## VI-2. Materialの作製

\* MaterialはCalculation画面で作成可能です。Feedを設定後、メニューの[File]-[Save as a mixture]で保存します。



この場合は、元素成分のみの設定になります。

\* 一点平衡計算後にはガス相、液相、固相に分けて保存することも可能です。これはメイン画面のメニューを用います。

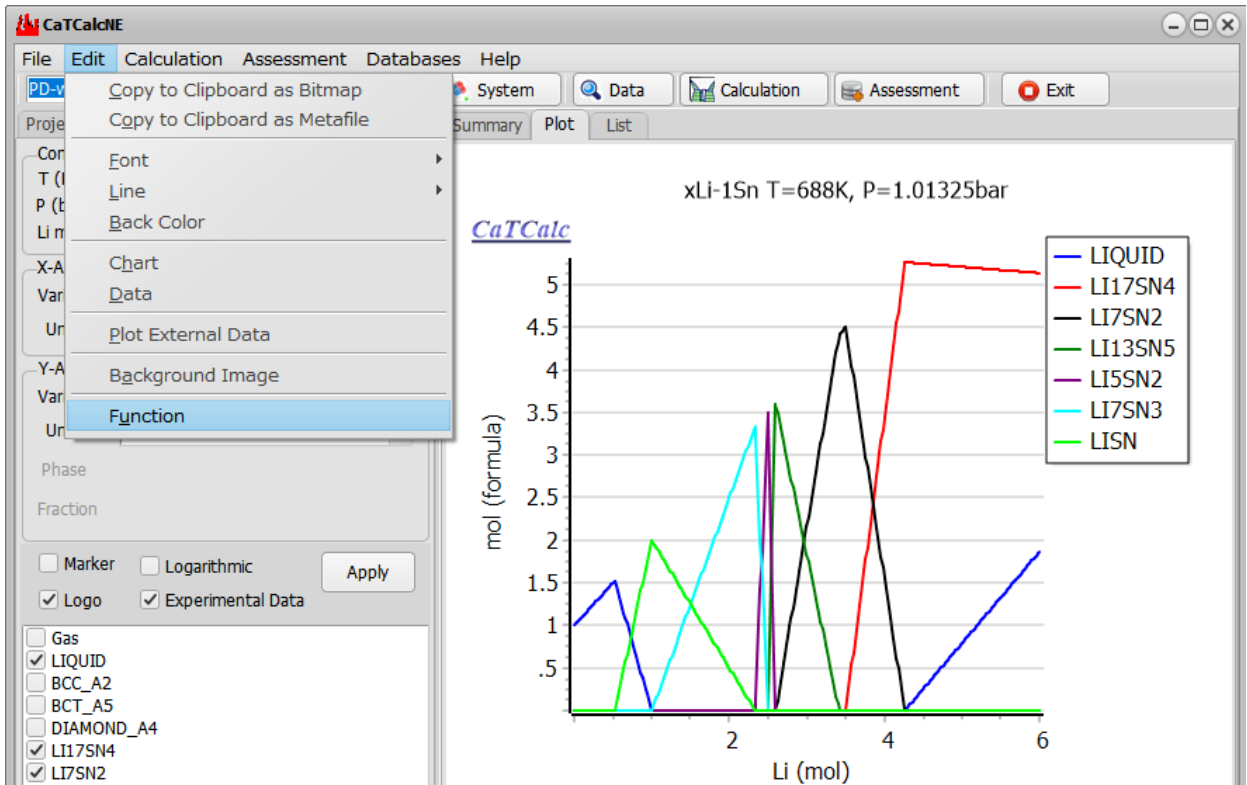


### \* 注意

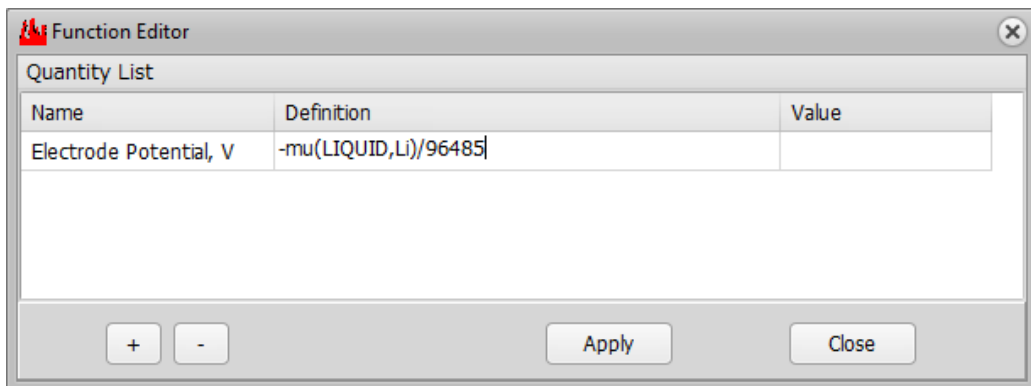
重量割合で定義されたMaterialの場合、平衡計算に使用される各元素のモル重量にはCaTCalcの規定ファイルの一つであるElements.DBCに定義された値が使用されます。CDBファイルに定義がある場合も、そのデータは使われません。よって若干ですが違いが生じることがあります。

## VI-3. ユーザ定義関数 (Function機能)

\* 平衡計算の結果を用いて、ユーザが任意のFunctionを定義して計算することができます。平衡計算の後、メニューの[Edit]-[Function]で定義画面を起動します。



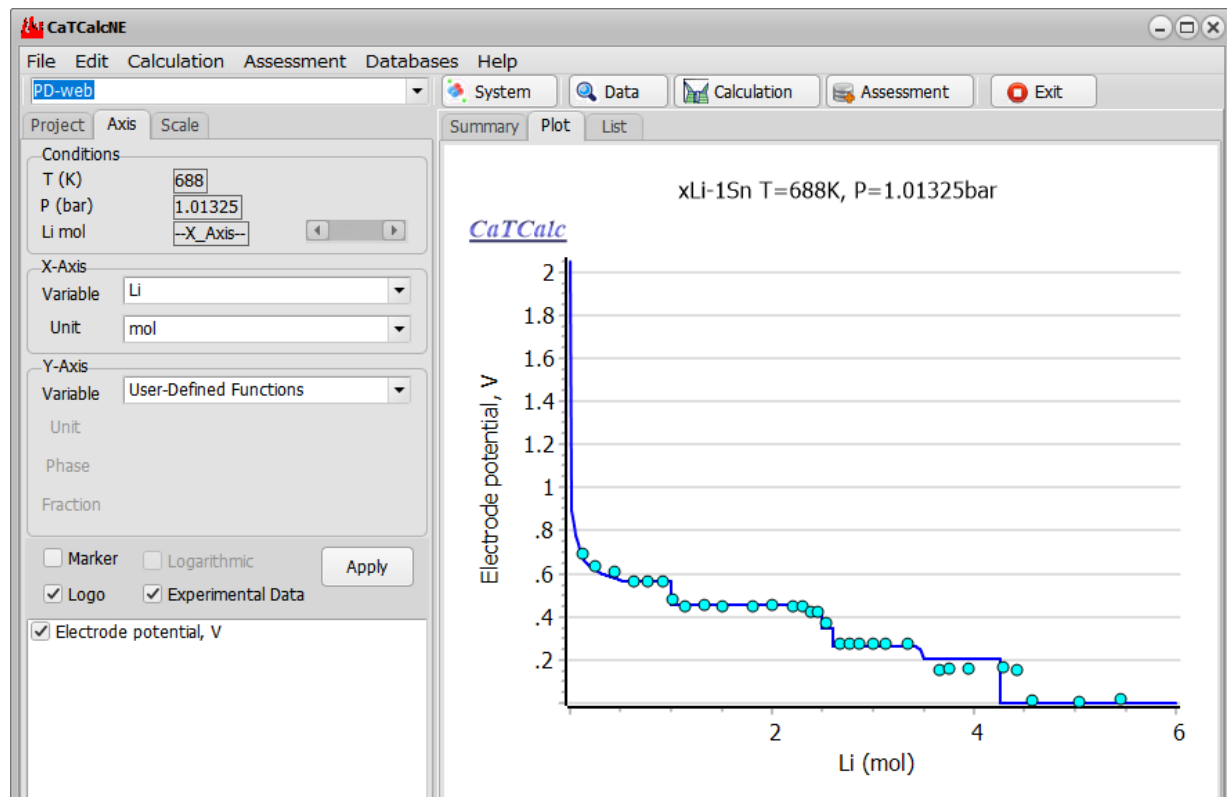
### Function定義画面



NameとDefinitionに関数名とその定義を記述します。Nameはグラフ表示の縦軸名に使用されます。単位の表示形式としては上図のようにコンマの後に記述する形を標準としています。Definitionでは物理量を含む計算式を設定できます。ただ単純な線形の関係式のみで、例えば複数の物理量の乗算や割り算はまだサポートされていません。設定可能な物理量はメニューの[Quantity list]を参照してください

(次々ページ)。これらの設定の後、[Apply]ボタンを押せば、計算結果は自動で表示されます。Function EditorのValueは最初の点の計算値を表示するものですので、簡易的な計算の検証に利用できます。

## Functionの計算結果



\* 電極電位の計算例。なお、測定された実験データも追加して描画しています。  
参考文献：<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2019.05.007>

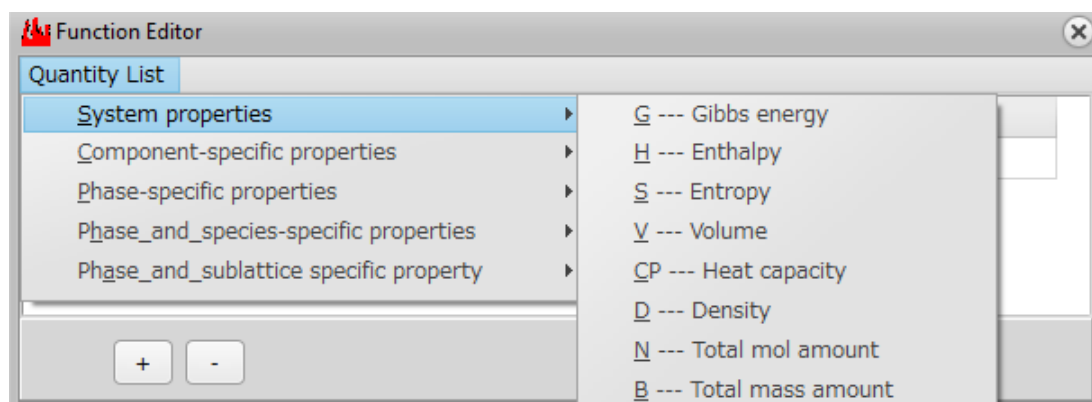
上図のように、ユーザ定義関数(Y軸選択メニューで[User-Defined Functions])に自動で設定されます。なお、List表示では“Functions”としてリストされます。

## Functionで参照可能な物理量と注意事項

\* 参照可能な物理量のリストは下図のように、システムに関するもの、元素成分に関するもの、相に関するものなどに分類されています。

\* 例えば[Phase-specific properties]とは相に関する量で、それらに対しては相をカッコで指定する必要があります。例えばGM(BCC\_A2)とすれば、BCC\_A2相のmolギブスエネルギーを計算することになります。

\* GMのように物理量名にMがついているものはmolあたりの量であることを表しています。一方、GのみではGibbsエネルギーそのものです。



### 【注意】

\* **相名や成分名はcase-sensitiveであることに注意**してください。物理量自体は大文字、小文字のどちらでも可です。

\* Functionの定義では線形の計算式には対応していますが、物理量の乗算など、任意の計算式には対応していません。よって、目的の式が正しく計算できているか十分に検証してください。

\* Functionを別のFunctionの定義に用いることは（今のところ）出来ません。

\* Function機能は[Individual phase energy]計算（個別相の計算）にも対応しておりGやHの計算は可能です。しかし、この個別相の計算ではCpやCTEの計算は行いませんので、必要な場合は別途、通常の平衡計算で計算してください。

\* Cp（比熱）はEnthalpyの温度微分で求めています。従って、例えば二相が安定化する場合のように、溶体相の組成が温度により変化する場合は、その効果も加味した値となることに注意してください。つまり、組成が同じでも比熱が違ふ場合があります。



# VII. マクロ計算とコンソールモード

## VII-1. マクロ計算

マクロ計算の一般的な手順は以下の通りです。

### 1. マクロファイルの作製と編集

\* マクロはデフォルトではユーザフォルダ中のMacroフォルダに保存されます。

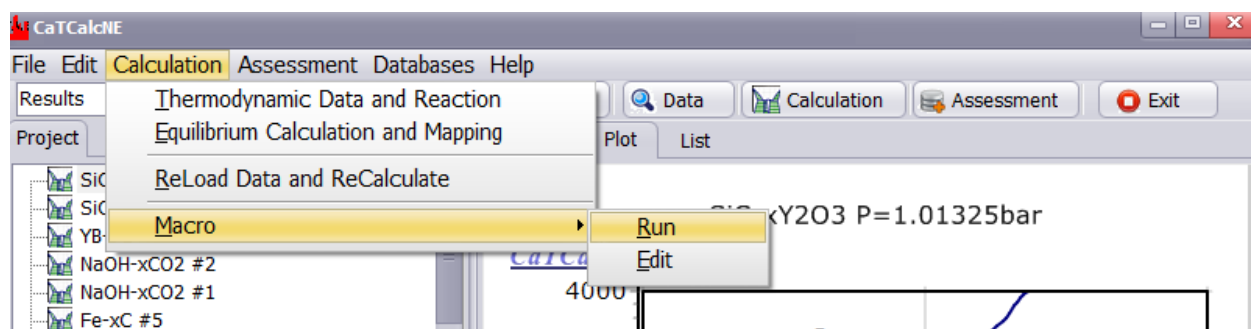
/ユーザ/ドキュメント/CaTCalcXE/Macro

\* マクロはCMFという拡張子のテキストファイルですので適当なエディタで作製編集します。メニューの[Calculation]-[Macro]-[Edit]では[Preference]で指定されたエディタが起動します。

\* マクロの各ステップは1行で表現されます。現在、次のコマンドが使えます。Macroフォルダの中の例を参照してください。

r-c	: reset all conditions, DBs and elements
c-f	: clear Feed/Activity conditions
sw DatabaseName	: switch (set) Database
def-s Fe Cr C	: define system elements
get	: get data from databases
rej-ph GRAPHITE	: exclude phases from the calculation
s-u T=C,P=bar,A=g	: set-units
s-c T=(100 300 10)	: set-condition of T
s-c x(Fe)=b100	: set Fe amount to be b100
s-c x=(0 0.4 0.2)	: set parameter:x
s-t ATitle	: set title of the calculation
c-e	: calculate equilibrium, save and plot
map	: map, save and plot

2. 保存済みのマクロファイルの実行は、下図のようにメニューの[Calculation]-[Macro]-[Run]で実行。



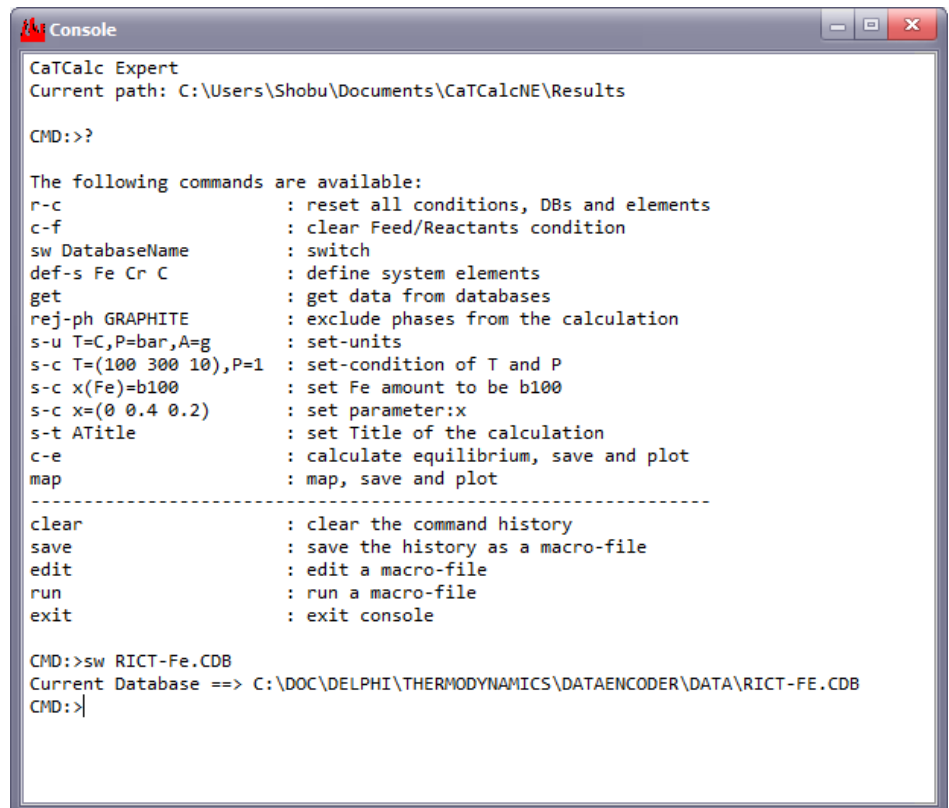
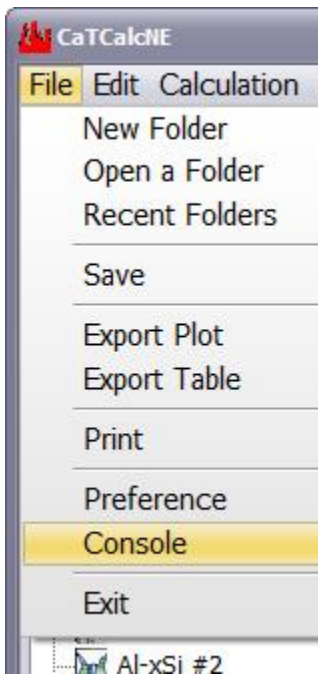
## VII-2. コンソールモード

1. コンソールはメニューの[File]-[Console]でオープンします。
2. 前ページ記載のコマンドとともに、下記のコマンドが使えます。

? : list all available commands  
clear : clear the command history  
save : save the history as a macro-file  
edit : edit a macro-file  
run : run a macro-file  
exit : exit console-mode

3. 入力したコマンドはcommand historyとして自動的に記憶されますが、clearコマンドで消去することが出来ます。
4. マクロコマンドで計算を行った後、saveでマクロファイルとして保存できます。
5. さらにeditによるマクロファイルの編集やrunによる実行も可能ですが、これは前ページで説明したメニューによるものと同じです。
6. コンソールモードの終了はexitを使います。

\* コンソールモードでも、CaTCalc本体のCalculation画面の表示や編集は可能です。マクロコマンドによって条件が正しく設定されているか、必要に応じて随時確認してください。



## VIII. エラー対処法

### VIII-1. 一般的エラー

熱力学平衡計算は最適化問題の一つですが、非常に微量の成分が決定的に重要となる場合もありますし、数値的に不連続な変化をする場合もあります。

計算エラーが起きた場合、ガス相が含まれていない場合はガス相を追加してみてください。（通常は自動で追加しますが、例えば相名のラベル付け計算では追加しません。）なお、金属系の計算でもガス相を加えた方がよい場合があります。

遷移金属酸化物など複数の価数が可能な場合は、[酸素分圧を指定して計算](#)した方が安定します。

その他、データベースに問題はないか確認してください。多成分系では主要な成分のみの系で再計算を試す方法があります。

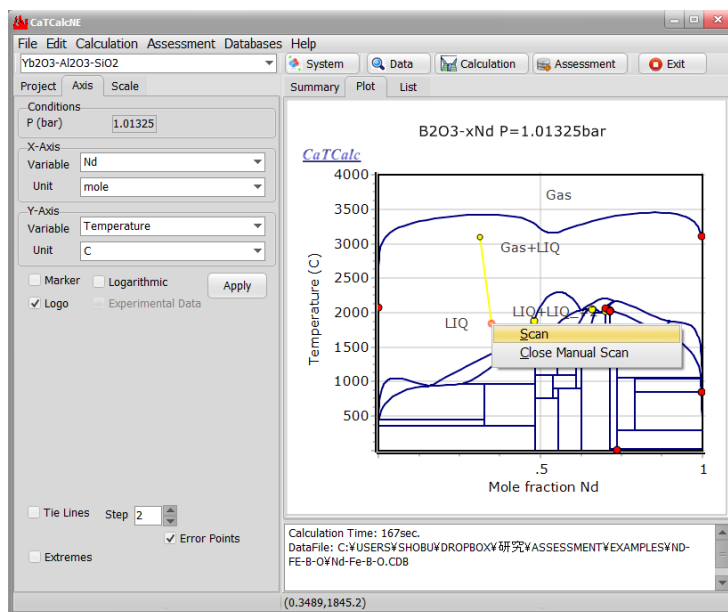
## VIII. エラー対処法

### VIII-2. 状態図計算

状態図計算では、まず計算領域の外枠上で変態点を見つけ、そこから相境界をなぞるという方法で作図します。従って、それらと連結していない孤立した相領域があると自動では検出できません。これはこのような状態図計算の一般的で重要な注意点ですが、広い相領域がある場合は、相ラベルを幾つかの点で試しに表示することを行った方が良いでしょう。また、数値計算のエラーで変態点を検出できないことも有ります。

状態図計算のエラーの場合は右ボタンメニューの[Manual scan]を試してください。但し、液相面図には未対応です。

### Manual scan の使用法



左図ではLIQとGas+LIQの間の相境界が計算出来ていません。このような場合は右ボタンメニューのManual scanモードとして、左図のように相境界をまたぐ線をマウスで引き、Scanしてください。なお、計算終了後は必ずこのモードをCloseしてください。

## IX. 熱力学データ、及び、データベース

### IX-1. 相モデル

CaTCalcでは以下のモデルがサポートされています。

- 気体
  - Ideal gas
- 液相
  - Ionic two-sublattice liquid model
  - Associate solution model
  - Modified QuasiChemical Model
- 固相（結晶相）
  - Compound energy formalism (Sublattice model)
  - Bond energy model?（開発中）
- 磁性
  - Inden model for magnetic contribution
- 規則・不規則変態
  - Split-sublattice model for order-disorder transition
- 圧力依存性
  - Birch-Murnaghan EOS
  - Grover EOS
- 水溶液系
  - HKF Aqueous phase models
  - Extended UNIQUAC model

今後、非理想ガスモデルなどを開発する予定です。各相モデルの詳細は「相モデル説明書」（開発中）を参照して下さい。

## IX-2. データベース形式

2種類のデータ形式をサポートしています。どちらもテキスト形式のSGTE準拠で、Gを与える多項式で自明の表現としています。

### 1. ADB形式

Ideal GasとPure Phaseに用いている。G-function形式。Tab-separated CSV。表計算ソフトで編集可。

第一行：DBの説明。List表示のコメント欄に表示される情報。

第二行：データの格納形式を明示。Gの数値は次数を表す。G(70)、G(80)、G(90)、G(99)は、それぞれ $\sqrt{T}$ 、 $T\sqrt{T}$ 、 $\ln(T)$ 、 $T\ln(T)$ を表す。密度、熱膨張率等はそのうちサポートする予定。

第三行以下：TABで分割されたデータ。

### 2. CDB形式

SGTEのTDB形式に準拠したテキスト形式で、適当なエディタで編集可能なものです。詳細は「CDB形式データベース説明書」を参照して下さい。

なお、通常の1ファイル形式のTDBファイルはImport変換機能でCDB形式に変換できます。メニューの[Databases]-[Import TDB files] を選びますとファイル選択ダイアログが出てきますので、必要なTDBファイルを選んでください。CDB形式へ変換したファイルがDataフォルダに作成されます。

## IX-3. 専用データベースについて

以下のCaTCalc専用データベースを用意しています。

1. RICT-Pure：純物質（固相、液相）とガス相の化学種（標準添付）
2. RICT-Fe：鉄基合金用データベース
3. RICT-Sol：金属系汎用データベース
4. RICT-Ceram：セラミックス系データベース
5. RICT-Cerm：サーメット材料、硬質材料データベース
6. その他、各種開発中

これらは暗号化されて有償で提供されます。詳細はお問い合わせください。

## X. 参考文献

1. "Development of New Equilibrium Calculation Software: CaTCalc", K. Shobu and T. Tabaru, Mater. Trans., Vol. 46, No. 6, p. 1175 (2005).
2. "CaTCalc : New thermodynamic equilibrium calculation software", Kazuhisa Shobu, CALPHAD, 33 (2009), pp 279-287.

## XI. 熱力学データベースの作成

XI-1. Image Digitizerの利用法

XI-2. Fitting Toolの使用法

XI-3. 熱力学データの変換法

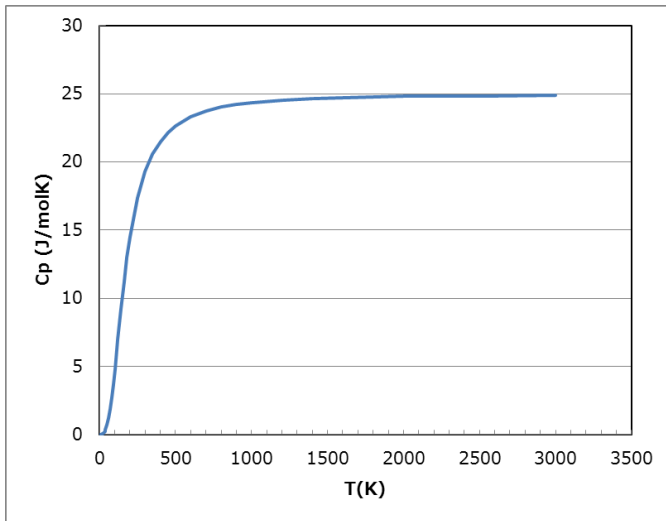
XI-4. 熱力学パラメータの最適化法

XI-5. 第一原理計算データの利用法

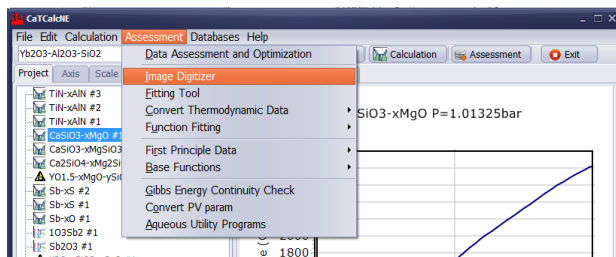


# XI-1. Image Digitizerの利用法

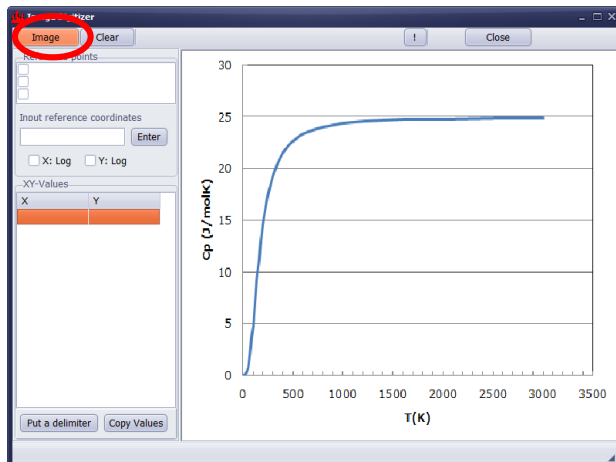
以下では比熱の図データを例に、CaTCalcに組込のDigitizerの使用法を示します。



- 図の例

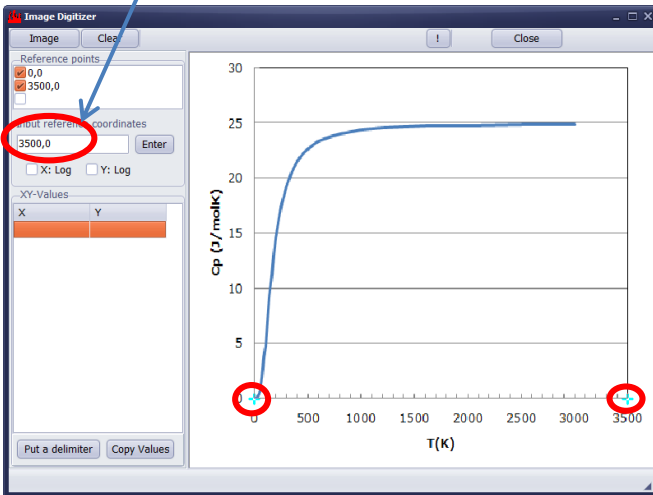


- メニューの[Assessment]-[Image digitizer]でデジタイザを立ち上げます。

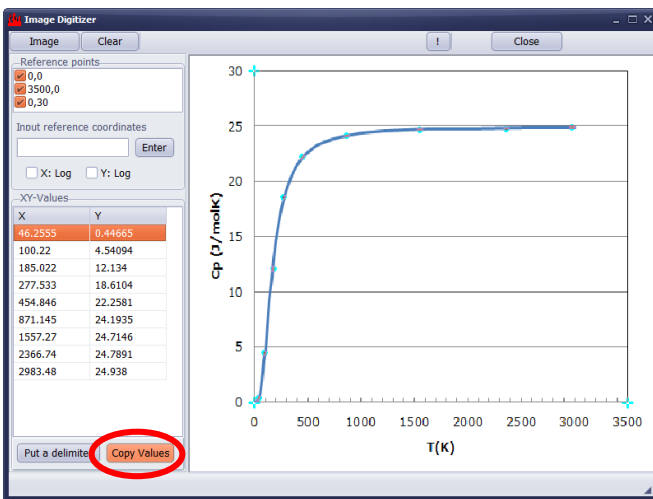


- 図をクリップボードにコピーし、Image ボタンを押して図を読み込みます。図の大きさは全体枠を用いて調整して下さい。

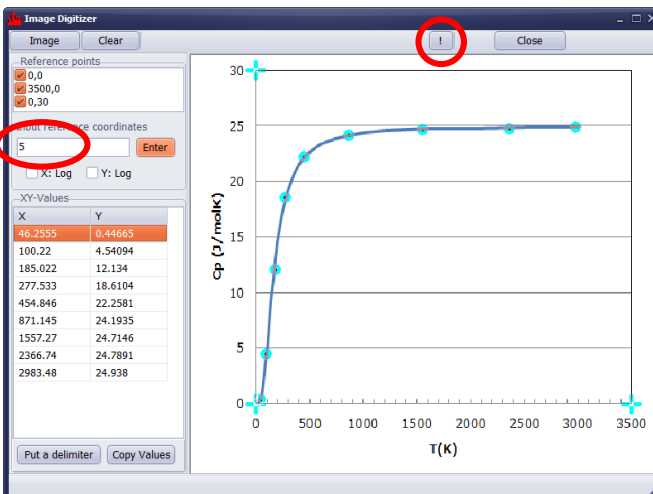
## 座標の値の設定



- 3つの基準点を設定します。まず原点として適当な点をクリックし、その座標を設定します（左のEditBoxにXとYの値をコンマで区切って入力し[Enter]を押す）。同様にしてX軸上とY軸上の点を設定します。左図はX軸上の点を設定しているところです。なお、これらの3点は直線上に無ければ任意の点でOKです。



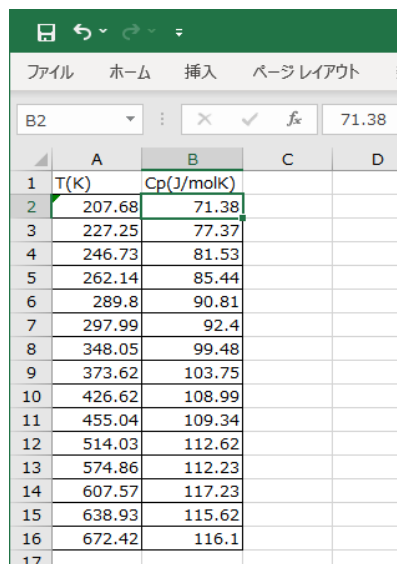
- 数値化したいグラフ上の点をクリックするとデータが変換されてリストに表示されます。カーソルを点の近傍に持って行くと、カーソル形状が変わりその点が選択されますので、つかんで位置を修正できます。また、右ボタンを押せば消去できます。
- 読み取ったデータは下部の[Copy Values]ボタンでクリップボードにコピーし、Excelなどにペーストして保存して下さい。



- なお、上部の[!]ボタンを押すと、描画点のサイズを変更できます。

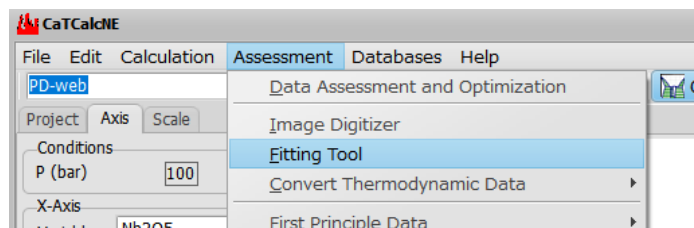
## XI-2. Fitting Toolの使用法

以下では比熱のデータを例にして、組込のFitting Toolの使用法を示します。

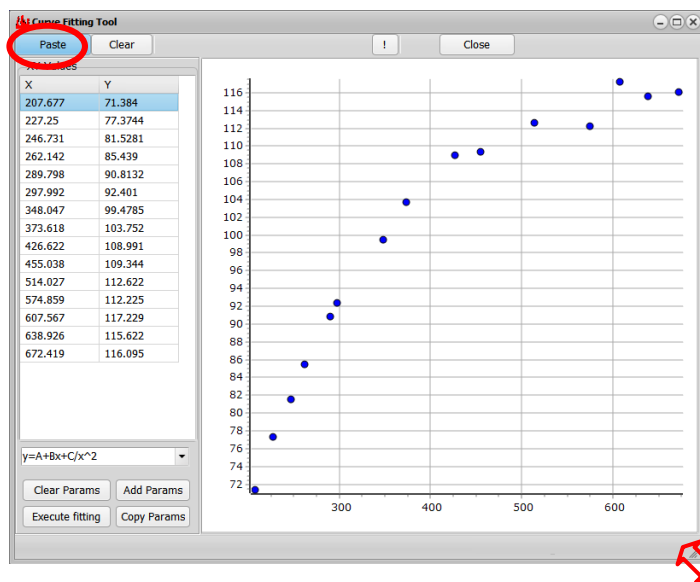


	A	B	C	D
1	T(K)	Cp(J/molK)		
2	207.68	71.38		
3	227.25	77.37		
4	246.73	81.53		
5	262.14	85.44		
6	289.8	90.81		
7	297.99	92.4		
8	348.05	99.48		
9	373.62	103.75		
10	426.62	108.99		
11	455.04	109.34		
12	514.03	112.62		
13	574.86	112.23		
14	607.57	117.23		
15	638.93	115.62		
16	672.42	116.1		
17				

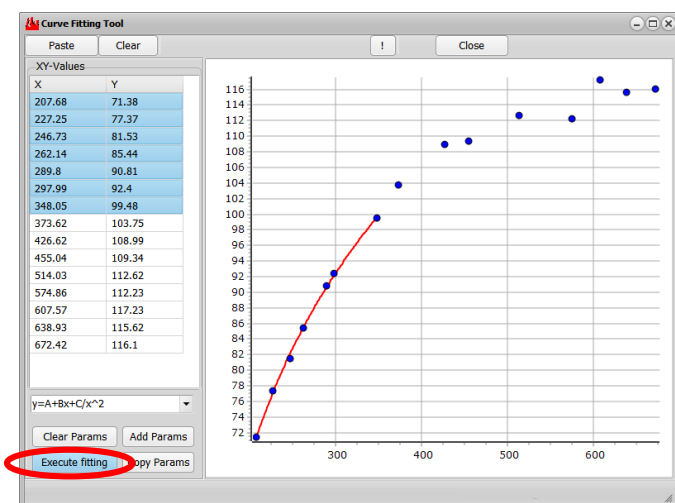
- 比熱データの例。これをクリップボードにコピーします。タイトル行は不要ですが含めても構いません。



- メニューの[Assessment]-[Fitting Tool]でFitting Toolを立ち上げます。

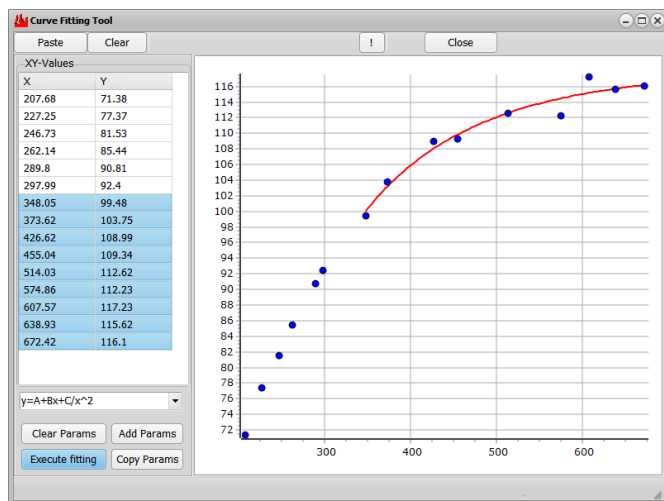


- Pasteボタンを押してクリップボード内のデータを貼り付けます。図は自動でプロットしますが、その大きさは全体枠を用いて調整して下さい。



- Fittingでは、通常、近似関数を幾つか試し、最適なものを試行錯誤で探しますが、ここでは近似関数はデフォルトのものとして、2つの温度範囲に分割して近似する方法を示します。左図のように分割点は348Kとして207~348Kのデータを選択します。

- [Execute fitting]を押してfittingを行うとその結果が赤線で表示されます。fittingが良好であれば[Add Params]でこの温度範囲のパラメータを一時保存します。



- 次に、残りの温度範囲を選び、同様にfittingを行います。良好であれば[Add Params]でパラメータを追加保存してください。（なお、接続点における小さなズレは、比熱がGibbsエネルギーの2階微分に相当することもあり、影響は小さく気にしなくても構いません。）

- その後、[Copy Params]ボタンでパラメータをクリップボードにコピーし、Excelなどにペーストして下さい。

The screenshot shows an Excel spreadsheet with the following data:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	T0	T1	C(0)	C(1)	C(-2)	C(2)	C(3)	C(-0.5)	C(-3)
2	207.68	348.05	79.23175	0.084709	-1099875	0	0	0	0
3	348.05	672.42	128.8465	-0.00855	-3127195	0	0	0	0

- 左図はパラメータの例です。T0とT1は温度範囲の下限と上限を表しており、C(N)は比熱の多項式の温度のN次項の係数であることを意味しています。

- このデータを利用してGibbsエネルギー関数を求める方法は次項の[「熱力学データの変換法」](#)を参照してください。

## XI-3. 熱力学データの変換法

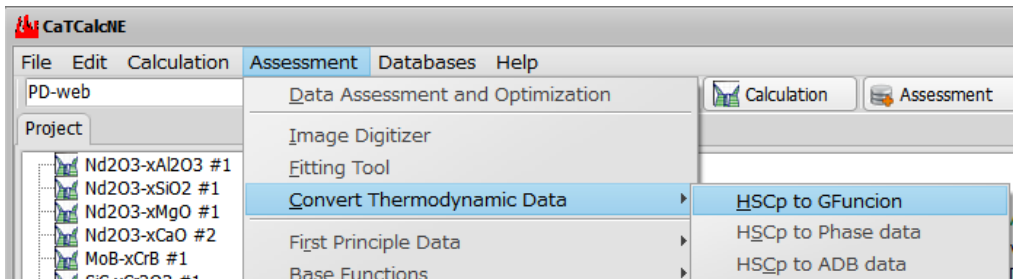
以下にH、S、CpのデータをGibbsエネルギーに変換する方法と逆変換法を示します。

### ①表計算ソフトを利用する方法

#### 1. Enthalpy、Entropy、比熱のデータからGibbsエネルギー関数を求める方法

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	Phase	Formula	state	T0	T1	H0	S0	C(0)	C(1)	C(-2)	Ref
2	MxO	MxO	s	207.68	348.05	-1086000	84.83	79.23175	0.084709	-1099875	
3	MxO	MxO	s	348.05	672.42			128.8465	-0.00855	-3127195	
4											

- 上図のようにPhase、formula、stateと、温度範囲、298.15Kにおける標準生成Enthalpy、標準Entropyの情報と比熱の温度関数の表を作成します（前ページで求めた比熱の関数を例にしています。なお、標準生成EnthalpyやEntropyは文献から別に得たものです）。ここで項目名は必須で、stateは固相、液相、ガスでそれぞれs、l、gとします。また、T0でのHとSを用いる場合は項目名のH0とS0の代わりにHTとSTを使います。
- この表全体を項目名も含めてクリップボードにコピーし、メニューの[Assessment]-[Convert Thermodynamic Data]-[HSCp to Gfunction]を選ぶと、クリップボード内のデータがGibbsエネルギー関数に変換されます。



- 結果はクリップボードに保存されていますので、データファイルにペーストしてください。[HSCp to Phase data]を選ぶと、CDB形式のPhase情報も追加されます。また、[HSCp to ADB data]では純物質のADB形式のデータに変換されます。

#### 2. Gibbs エネルギー関数をEnthalpy、Entropy、比熱のデータに逆変換する方法

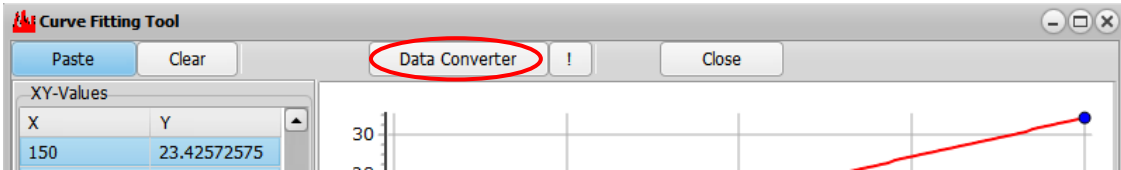
- 下の例のように、Gibbsエネルギー関数の開始温度から残りの分をクリップボードにコピーして、メニューの[GFunc to HSCp data]を選んでください。変換された結果は同様にクリップボードに保存されます。

```
Function GCU20SQL 298.15 -194216.99+344.07921*T-63.5877*T*LN(T) ↓  
-0.00942505*T**2+289373.5*T**(-1); 6000 N ↓
```

## ②変換ツールを利用する方法

以下では組み込みの変換ツールを利用する方法を示します。測定された比熱や第一原理計算によるデータをパラメータ化するには便利です。

### 1. Fitting ToolによるFitting



- Fitting Toolを用いてFittingを行い、[Add Params]でパラメータを保存した後、Fitting Toolの上部の[Data Converter]ボタンを押して変換ツールを起動します。このとき、パラメータも転送されます。

The screenshot shows the 'Data Converter' window. At the top, there are buttons for 'File' and 'Edit'. Below the buttons is a table with columns: Phase, Formula, State, dH0(J/mol), S0(J/molK), Reference, MW(g), Poisson's ratio, dE0(eV/atom). The 'Formula' radio button is selected. Below the table is another table with columns: T0(K), T1(K), C(0), C(1), C(-2), C(2), C(3), C(-0.5), C(-3). The 'Data Converter' button is circled in red.

Phase	Formula	State	dH0(J/mol)	S0(J/molK)	Reference	MW(g)	Poisson's ratio	dE0(eV/atom)

T0(K)	T1(K)	C(0)	C(1)	C(-2)	C(2)	C(3)	C(-0.5)	C(-3)
0	20	0	0.11463708	0	0	0.0004143691	0	0
20	100	54.449556	-0.072532194	4063.7403	0	0	-257.36478	0
100	2000	21.904182	0.0041379413	-34832.016	0	0	30.172525	0

- Phase、FormulaとStateを入力し、データが第一原理計算で求めたもの場合はdE0を入力します。また、CpがFormula単位かAtom単位かに応じてチェックを入れます。その後、下部の[Convert]ボタンを押すとGibbsエネルギー関数が得られます。

The screenshot shows the 'Data Converter' window. At the top, there are buttons for 'File' and 'Edit'. Below the buttons is a table with columns: Phase, Formula, State, dH0(J/mol), S0(J/molK), Reference, MW(g), Poisson's ratio, dE0(eV/atom). The 'Atom' radio button is selected. Below the table is another table with columns: T0(K), T1(K), C(0), C(1), C(-2), C(2), C(3), C(-0.5), C(-3). The 'Convert' button is circled in red.

Phase	Formula	State	dH0(J/mol)	S0(J/molK)	Reference	MW(g)	Poisson's ratio	dE0(eV/atom)
MxO	MxO	s			2021RICT			-0.52826

T0(K)	T1(K)	C(0)	C(1)	C(-2)	C(2)	C(3)	C(-0.5)	C(-3)
0	20	0	0.11463708	0	0	0.0004143691	0	0
20	100	54.449556	-0.072532194	4063.7403	0	0	-257.36478	0
100	2000	21.904182	0.0041379413	-34832.016	0	0	30.172525	0

Parameter G(MxO(s);MxO;0) 0 -101938.684+2.2927416E-13\*T-0.11463708\*T\*\*2-6.906152E-05\*T\*\*4; 20 Y  
-98998.3937+645.469663\*T+0.072532194\*T\*\*2-4063.7403\*T\*(-1)-2058.91824\*SQRT(T)-108.899112\*T\*LN(T); 100 Y  
-105535.428+184.833624\*T-0.0041379413\*T\*\*2+34832.016\*T\*(-1)+241.3802\*SQRT(T)-43.808364\*T\*LN(T); 2000 N 2021RICT !

Buttons: Convert, Copy parameters, Quit

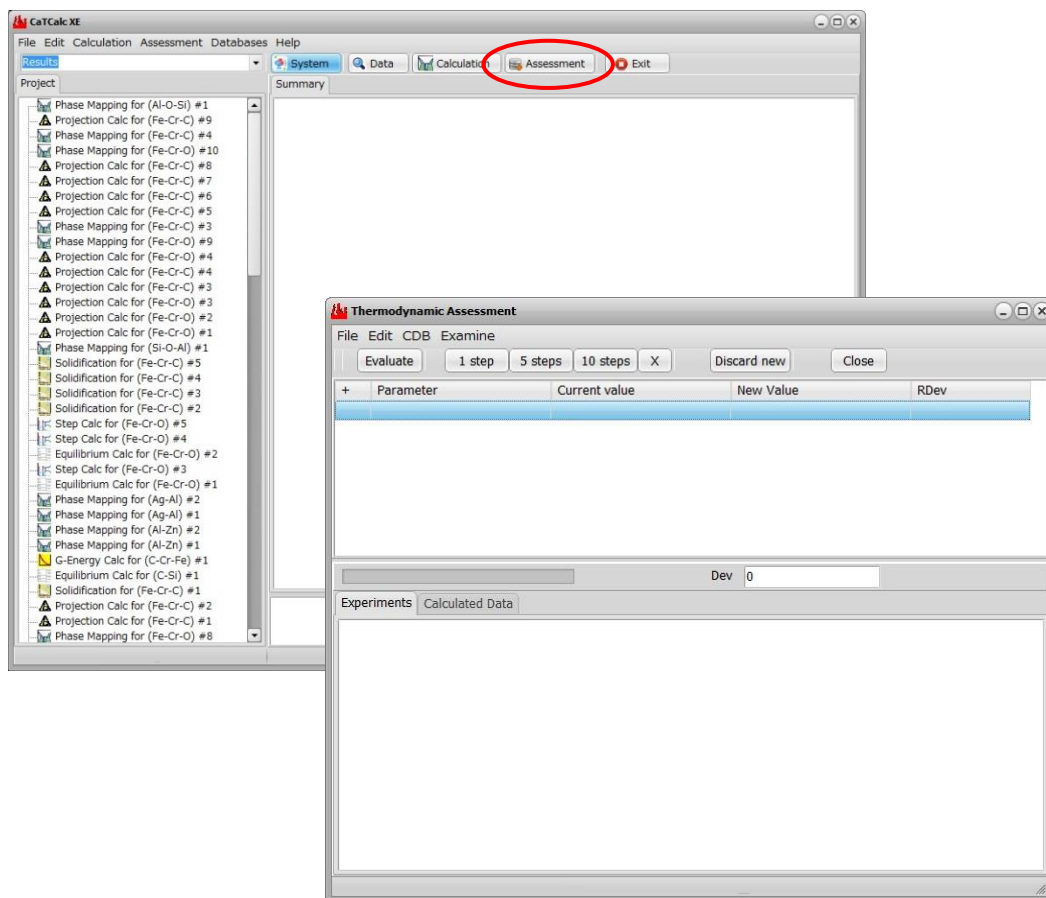
# 最適化のステップ

通常、次の3ステップによる。

1. Datafileの設定
2. 実験データのまとめ
3. Assessment機能による最適化

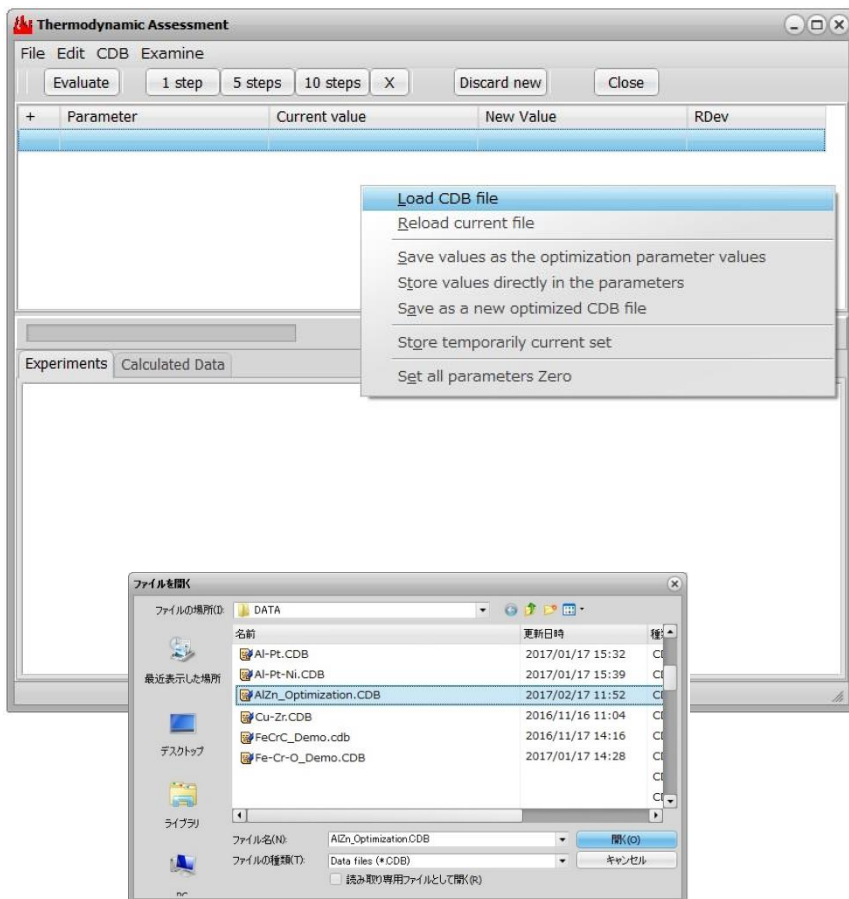
まず、Al-Zn系のアセスメントを例に説明する。

1. CaTCalc XEのAssessmentボタンを押し、Assessmentモジュールを開く。



# Dataのload

1. 上のボックスの右ボタンメニューでLoad CDB fileを押してFile選択画面を出し、データフォルダにあるAlZn\_Optimization.CDBをloadする。

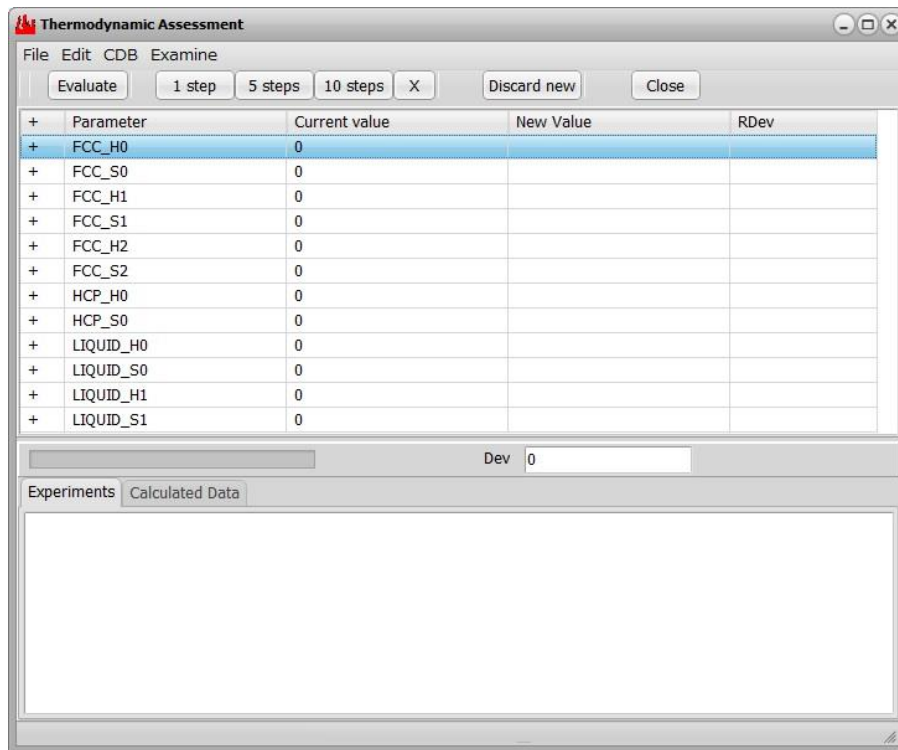


2. 元素を選択するダイアログが出るので、AlとZnを選択する。





# DBファイルの読み込み



The screenshot shows the 'Thermodynamic Assessment' software window. The main area contains a table with the following data:

+	Parameter	Current value	New Value	RDev
+	FCC_H0	0		
+	FCC_S0	0		
+	FCC_H1	0		
+	FCC_S1	0		
+	FCC_H2	0		
+	FCC_S2	0		
+	HCP_H0	0		
+	HCP_S0	0		
+	LIQUID_H0	0		
+	LIQUID_S0	0		
+	LIQUID_H1	0		
+	LIQUID_S1	0		

Below the table, there is a 'Dev' field with the value '0'. At the bottom, there are tabs for 'Experiments' and 'Calculated Data', with 'Calculated Data' being the active tab.

- データファイルがloadされ、最適化するパラメータが表示される。データファイルの中身はメニューのCDBボタンを押すと表示されるので、確認すること。
- 次にAssessmentExample.xlsxを開き、Zn-Alのシートを開く。このファイルはデータフォルダ（ユーザ¥ドキュメント¥CaTCalcXE¥DATA）の中にあります。

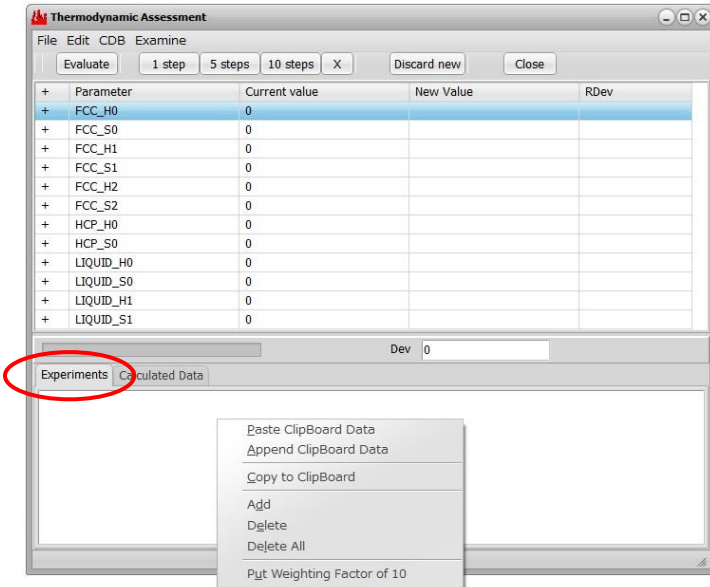
# 実験データの編集

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	CaTCalc用の実験データ		PARROT用のPOPファイル						
2									
3	Tie-Line, Zn-Al, T(K)=656, X(FCC_A1,Al)=0.33, X(LIQUID,Al)=0.11		ENTER_SYIDX1=0.01, DX2=0.01						
4	Tie-Line, Zn-Al, T(K)=675, X(FCC_A1,Al)=0.4, X(LIQUID,Al)=0.15		ENTER_SYIDT5=10.0, DH = 100						
5	Tie-Line, Zn-Al, T(K)=699, X(FCC_A1,Al)=0.49, X(LIQUID,Al)=0.2								
6	Tie-Line, Zn-Al, T(K)=800, X(FCC_A1,Al)=0.85, X(LIQUID,Al)=0.59		\$ Tieline between FCC_A1#1 and FCC_A1#2						
7	Tie-Line, Zn-Al, T(K)=656, X(LIQUID,Al)=0.11, X(HCP_A3,Al)=0.02		TABLE HEAD						
8	Tie-Line, Zn-Al, T(K)=675, X(LIQUID,Al)=0.05, X(HCP_A3,Al)=0.012		CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@1						
9	Tie-Line, Zn-Al, T(K)=685, X(LIQUID,Al)=0.02, X(HCP_A3,Al)=0.006		CHANGE_STATUS PHASE * = S						
10	Tie-Line, Zn-Al, T(K)=400, X(FCC_A1,Al)=0.97, X(HCP_A3,Al)=0.003		CHANGE_STATUS PHASE FCC_A1#1, FCC_A1#2 = FIX 1						
11	Tie-Line, Zn-Al, T(K)=460, X(FCC_A1,Al)=0.94, X(HCP_A3,Al)=0.006		SET_CONDITION P = P0, T = @1						
12	Tie-Line, Zn-Al, T(K)=500, X(FCC_A1,Al)=0.92, X(HCP_A3,Al)=0.01		EXPERIMENT X(FCC_A1#1, AL)= @3 : DX1, X(FCC_A1#2, AL)= @2 : DX1						
13	Tie-Line, Zn-Al, T(K)=540, X(FCC_A1,Al)=0.873, X(HCP_A3,Al)=0.014		SET_START_VALUE Y(FCC_A1#1,AL)= @3						
14	Tie-Line, Zn-Al, T(K)=550, X(FCC_A1,Al)=0.86, X(HCP_A3,Al)=0.02		SET_START_VALUE Y(FCC_A1#2,AL)= @2						
15	Tie-Line, Zn-Al, T(K)=570, X(FCC_A1,Al)=0.39, X(HCP_A3,Al)=0.02								
16	Tie-Line, Zn-Al, T(K)=610, X(FCC_A1,Al)=0.36, X(HCP_A3,Al)=0.02		TABLE VALUES						
17	Tie-Line, Zn-Al, T(K)=650, X(FCC_A1,Al)=0.335, X(HCP_A3,Al)=0.025		\$ LIST THE PHASE COMPOSITION IN EQUILIBRIUM						
18	Tie-Line, Zn-Al, T(K)=654, X(FCC_A1,Al)=0.33, X(HCP_A3,Al)=0.02		\$ T[K] X(FCC_A1#1X(FCC_A1#1, AL)						
19	Tie-Line, Zn-Al, T(K)=552, X(FCC_A1,Al)=0.86, X(FCC_A1,Al)=0.41		552 0.86 0.41						
20	Tie-Line, Zn-Al, T(K)=570, X(FCC_A1,Al)=0.83, X(FCC_A1,Al)=0.445		570 0.83 0.445						
21	Tie-Line, Zn-Al, T(K)=599, X(FCC_A1,Al)=0.78, X(FCC_A1,Al)=0.52		599 0.78 0.52						
22	Tie-Line, Zn-Al, T(K)=622, X(FCC_A1,Al)=0.67, X(FCC_A1,Al)=0.64		622 0.67 0.64						
23	HMR, Zn-Al, T(K)=953, X(LIQUID,Al)=0.8, dH(J)=1568		TABLE END						
24	HMR, Zn-Al, T(K)=953, X(LIQUID,Al)=0.6, dH(J)=2430								
25	HMR, Zn-Al, T(K)=953, X(LIQUID,Al)=0.4, dH(J)=2508		\$ Tieline between LIQUID and FCC_A1						
26	HMR, Zn-Al, T(K)=953, X(LIQUID,Al)=0.2, dH(J)=1723		TABLE HEAD						
27	Invariant-Reaction, Zn-Al, T(K)=550, X(FCC_A1,Zn)=0.1456, X(FCC_A1,Zn)=0.59, X(HCP_A3,Zn)=0.985		CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@1						
28	Invariant-Reaction, Zn-Al, T(K)=655, X(LIQUID,Zn)=0.89, X(FCC_A1,Zn)=0.667, X(HCP_A3,Zn)=0.977		CHANGE_STATUS PHASE * = S						
29			CHANGE_STATUS PHASE LIQUID, FCC_A1 = FIX 1						
30	TIE, Zn-Al, T(K)=550, X(FCC_A1,Zn)=0.1456, X(FCC_A1,Zn)=0.59		SET_CONDITION P = P0, T = @1						
31	TIE, Zn-Al, T(K)=550, X(FCC_A1,Zn)=0.1456, X(HCP_A3,Zn)=0.985		EXPERIMENT X(LIQUID, AL)= @3 : DX1, X(FCC_A1, AL)= @2 : DX1						
32	TIE, Zn-Al, T(K)=550, X(FCC_A1,Zn)=0.59, X(HCP_A3,Zn)=0.985								
33	TIE, Zn-Al, T(K)=655, X(LIQUID,Zn)=0.89, X(FCC_A1,Zn)=0.667		TABLE VALUES						
34	TIE, Zn-Al, T(K)=655, X(LIQUID,Zn)=0.89, X(HCP_A3,Zn)=0.977		\$ LIST THE PHASE COMPOSITION IN EQUILIBRIUM						
35	TIE, Zn-Al, T(K)=655, X(FCC_A1,Zn)=0.667, X(HCP_A3,Zn)=0.977		\$ T[K] X(FCC_A1, X(LIQUID, AL)						
36			656 0.33 0.11						
37			675 0.4 0.15						
38			699 0.49 0.2						
39			800 0.85 0.59						
40			TABLE END						
41									

- 上図の右側のリストはThermoCalc-PARROTのPOPファイルである。その中に定義されている実験データのみを抜き出したものが左の色づけされた部分で、これがCaTCalc用の実験データ。この部分を選択し、クリップボードにコピーする。

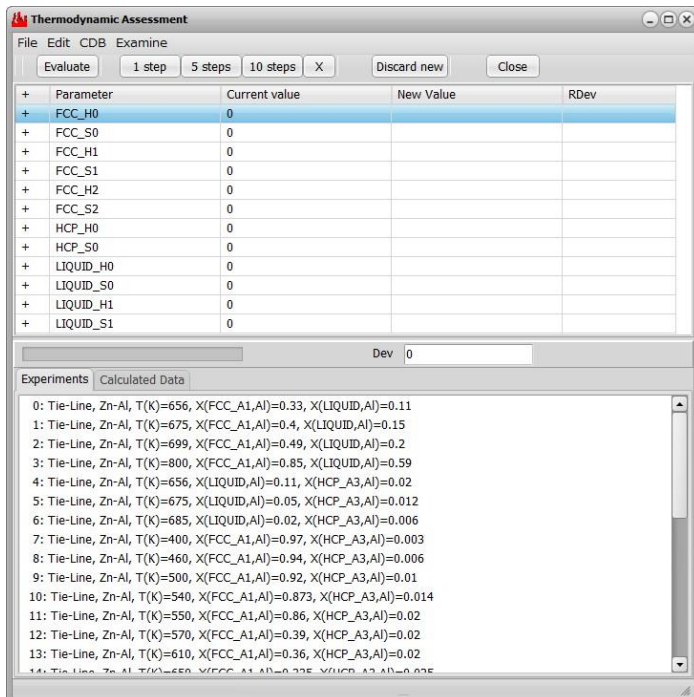
➤ 実験データの作成・保存はExcelなどの表計算ソフトを用いる。

# 実験データの読み込み

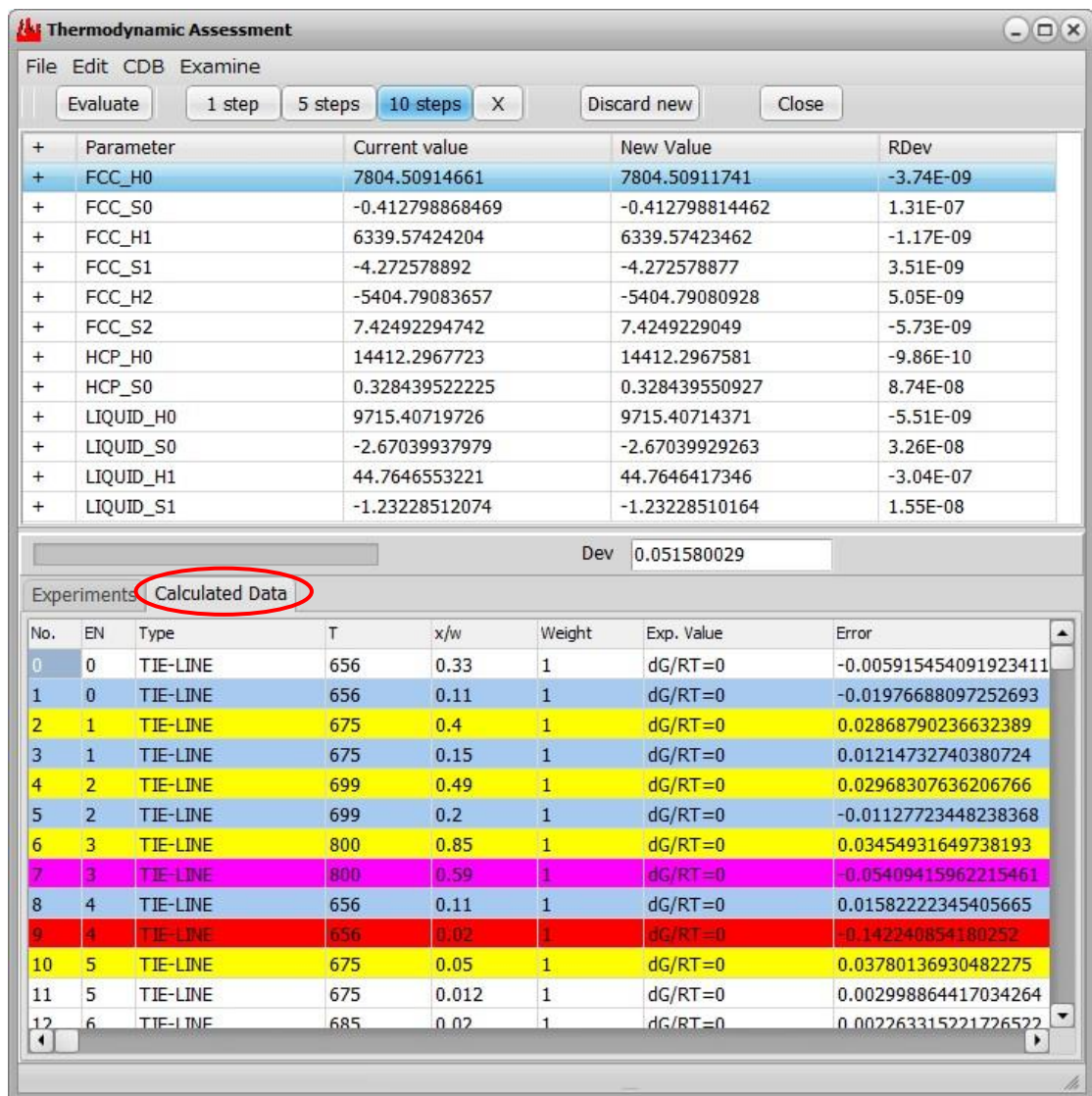


• CaTCalcアセスメントモジュールの下のExperimentsパネルを開き、マウス右ボタンで出るメニューのPaste Clipboard data でデータをペースト。

以上で準備完了。



ここで1step、5steps、10stepsを押せば最適化が出来る。



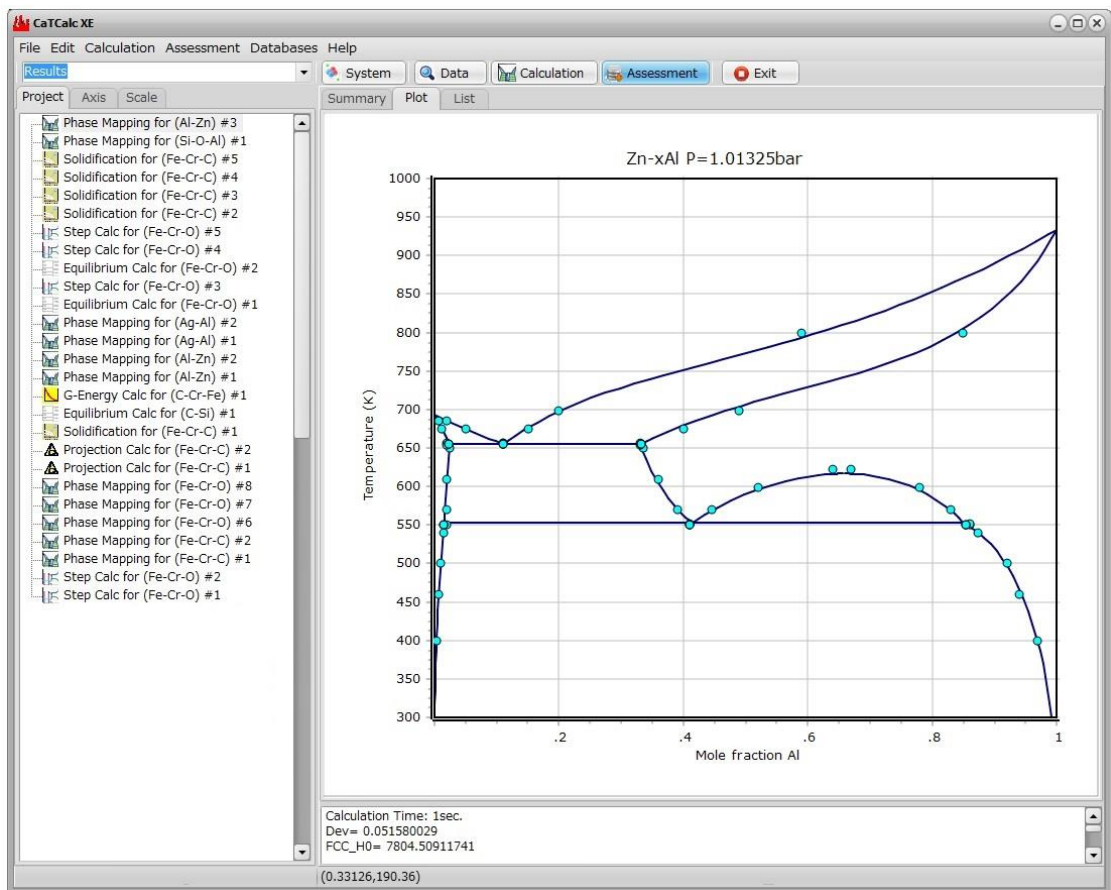
- 下のパネルはCalculated Dataのリストに切り替わり、実験値と計算値の差異などを表示する。実験条件のT、x/w、およびWeightは編集可能。

\* 誤差（エラー）が大きくなる順に、無色、青、黄、マゼンダ、赤に色づけ表示されます。全て無色がベストですが、困難な場合は黄色が少し残る程度は一つの目安になります。

- 実験値には矛盾があるのが一般的なので、Weightのみならず、Tやx/wも（実験精度の範囲内で）調整した方が良い場合がある。
  - 理想的には平均値に近いデータがガウス分布に従って数多く分布していれば正しい評価が可能だが、現実には実験点は少なく限られている場合が多く、また、そもそも偏りのないデータというものはない。最小二乗法では大きくずれた値が大きな寄与を与えるので、これはそのままでは大きな誤差を与えることを意味する。よってこのようなデータに対しては、少なくともweightは下げる必要がある。なお、調整はあくまで正当かつ妥当な範囲内で行なければならない。

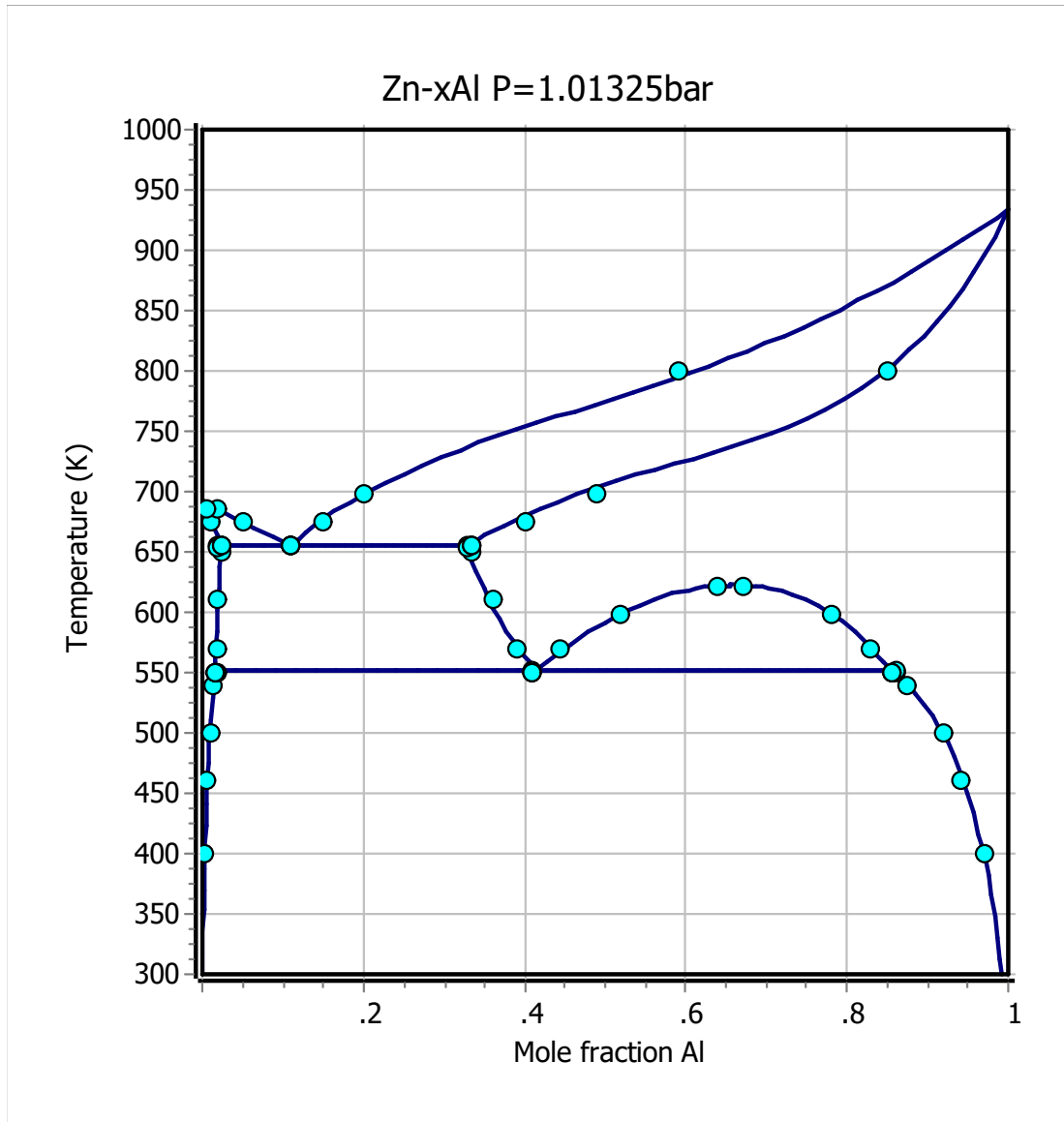
# 状態図等の確認

- メニューのExamineを選び、Phase diagramを作図すると下図が得られる。



- そのほか、HMRやACRを確認すること。  
(計算がうまく行かない場合は通常の平衡計算で計算する)

# Weightの調整例



- Calculated dataのリストで、No.36~39のWeightをそれぞれ1000にすると、相分離の頂点はほぼ完璧に実験値に一致する。このように、どのデータを重視するか、元の実験条件や実験データを参照して、注意深く判断する必要がある。

# 関連機能



# パラメータの初期化

The screenshot shows the 'Thermodynamic Assessment' software window. The main table lists parameters with their current values and RDev. A context menu is open over the 'FCC\_S1' parameter, with 'Set all parameters Zero' highlighted. Below the table, the 'Calculated Data' tab is active, showing a list of experiments with columns for No., EN, Type, T, x/w, Weight, Exp. Value, and Error.

Parameter	Current value	New Value	RDev
FCC_H0	7804.50911741		-3.74E-09
FCC_S0	-0.412798814462		1.31E-07
FCC_H1	6339.57423462		-1.17E-09
FCC_S1			3.51E-09
FCC_H2			5.05E-09
FCC_S2			-5.73E-09
HCP_H0			-9.86E-10
HCP_S0			8.74E-08
LIQUID_H0			-5.51E-09
LIQUID_S0			3.26E-08
LIQUID_H1			-3.04E-07
LIQUID_S1			1.55E-08

No.	EN	Type	T	x/w	Weight	Exp. Value	Error
35	17	TIE-LINE	570	0.445	1	dG/RT=0	-0.002824117820402956
36	18	TIE-LINE	599	0.78	1000	dG/RT=0	0.005269984190533915
37	18	TIE-LINE	599	0.52	1000	dG/RT=0	-0.003607270999909583
38	19	TIE-LINE	622	0.67	1000	dG/RT=0	0.000823996527196628
39	19	TIE-LINE	622	0.64	1000	dG/RT=0	-0.000854175725720552
40	20	HMR	953	0.8	1	dH=1568	-0.001165811481895896
41	21	HMR	953	0.6	1	dH=2430	-0.01213497152825666
42	22	HMR	953	0.4	1	dH=2508	-0.02252123077903302
43	23	HMR	953	0.2	1	dH=1723	-0.02181212761568399
44	24	INVARIANT	550	0.8544	1	dG/RT=0	8.490162263524358E-06
45	24	INVARIANT	550	0.41	1	dG/RT=0	0.003001989366630138
46	24	INVARIANT	550	0.015	1	dG/RT=0	-0.005651856690672135
47	25	INVARIANT	655	0.11	1	dG/RT=0	3.953566683602369E-05



# 最適化

The screenshot displays the 'Thermodynamic Assessment' software window. The 'Evaluate' button is highlighted with a red circle, and the '1 step' button is also highlighted with a red circle. Below the buttons, a table shows the current and new values for various parameters and their corresponding Rdev values. The 'Dev' value is highlighted with a red circle and is 0.00245590073. Below this, the 'Calculated Data' tab is active, showing a table of experimental data points with columns for No., EN, Type, T, x/w, Weight, Exp. Value, and Error.

+	Parameter	Current value	New Value	RDev
+	BCC_A0	23532.8024165	23532.8024165	1.77E-12
+	BCC_B0	-7.7269668182	-7.72696681821	-1.31E-12
+	BCC_A1	3258.28540709	3258.28540707	-6.64E-12
+	LIQ_A0	-21765.7934952	-21765.7934952	1.92E-12
+	LIQ_B0	15.2152908428	15.2152908428	-2.5E-12
+	FCC_A0	21985.3172086	21985.3172087	5.61E-12
+	FCC_B0	-7.00206438427	-7.00206438437	-1.44E-11
+	V1	20352.2795159	20352.2795159	-8.63E-13
+	V2	-29.4448426251	-29.4448426251	-9.46E-13

No.	EN	Type	T	x/w	Weight	Exp. Value	Error
0	0	INVARIANT	1193	.408	1	dG/RT=0	-0.000688894354501602
1	0	INVARIANT	1193	0.13	1	dG/RT=0	0.001660766902403956
2	0	INVARIANT	1193	1/3	1	dG/RT=0	-0.001214887981981031
3	1	CONGRUENT	1341	1/3	1	dG/RT=0	0.0006691206284757573
4	2	HTR	1341	1/3	1	dH=3727	-0.001309707511390672
5	3	INVARIANT	1049	0.73	1	dG/RT=0	0.000269362071344041
6	3	INVARIANT	1049	0.907	1	dG/RT=0	-0.000667033690647252
7	3	INVARIANT	1049	1/3	1	dG/RT=0	0.0004497352270948773
8	4	INVARIANT	1203	0.81	1	dG/RT=0	-0.000189722252227891
9	4	INVARIANT	1203	0.931	1	dG/RT=0	1.735378911739913E-05
10	4	INVARIANT	1203	0.94	1	dG/RT=0	-1.579751158755762E-05
11	5	INVARIANT	726	0.037	1	dG/RT=0	0.0001532301692186603
12	5	INVARIANT	726	0.886	1	dG/RT=0	0.000436108531258751
13	5	INVARIANT	726	1/3	1	dG/RT=0	9.695260749562062E-05
14	6	FORMATION	1594	0.98	1	dG/RT=0	-0.000675829004643517
15	7	FORMATION	1548	0.958	1	dG/RT=0	-0.000399506419611256
16	8	FORMATION	1499	0.935	1	dG/RT=0	-0.000391344322505815

データファイル「tcex36.cdb」に対して、「AssesmentExample.xls」の tcex36のシートのデータを読み込み、[1 Step]ボタンを8回押した状態。パラメータリストの[Rdev]は修正量を表しており、ほぼ収束したことを示す。Devは実験値リストのError値のRMS。これも変化がなくなれば収束。

# 状態図計算

The screenshot shows the 'Thermodynamic Assessment' software interface. The 'Examine' menu is active, and the '1 step' option is selected. The 'Plot Control' dialog box is open, showing the following settings:

- Calculation Type: Phase Diagram
- Temperature (K): 300 2000
- Pressure (bar): 1.01325
- Composition (X): 0 1 0.02
- Phase:  Gas,  BCC,  LIQ,  FCC,  B2C
- Plot experimental data

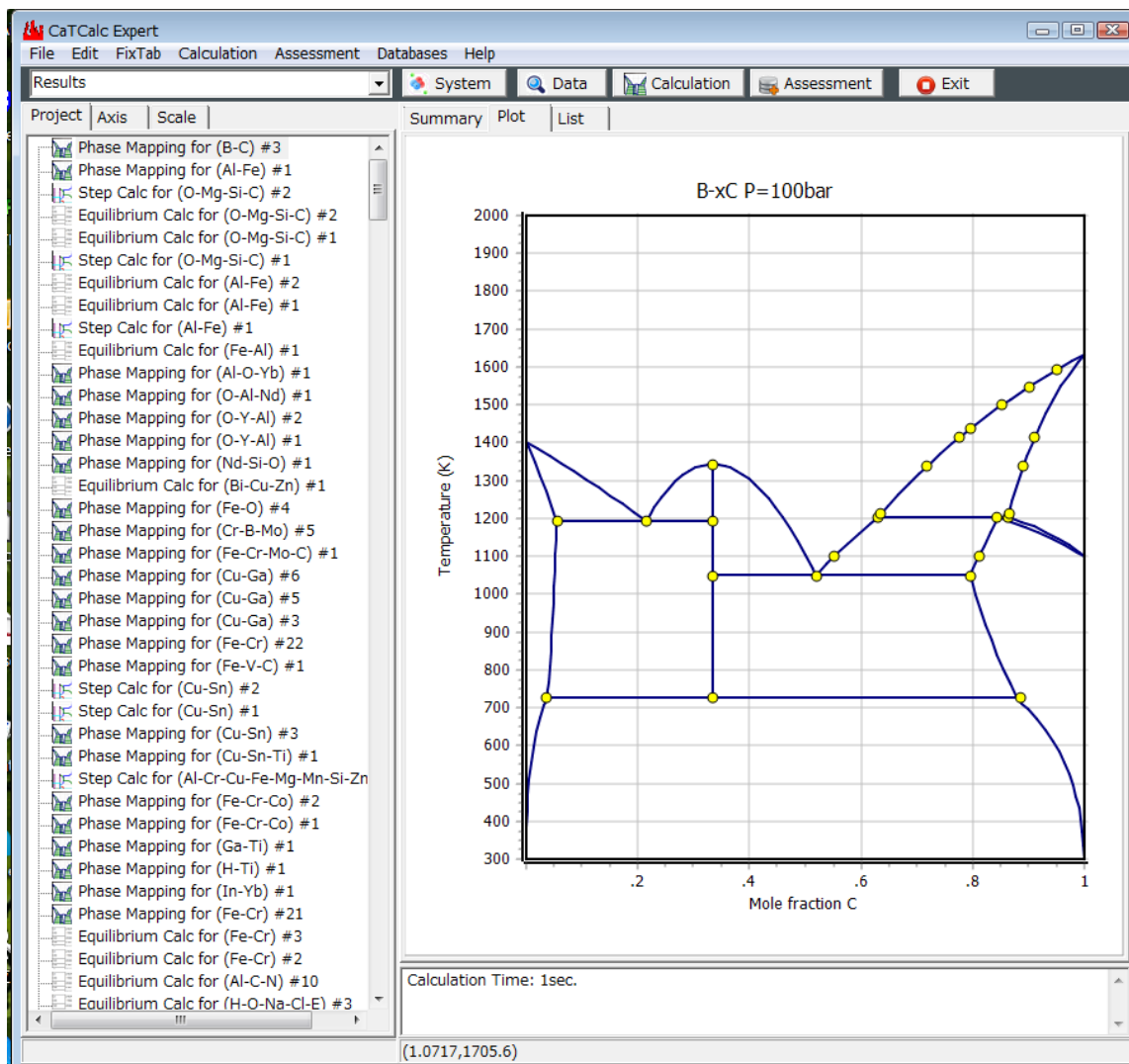
The 'Calculate' button in the dialog box is circled in red. The background shows a table of parameters and a list of experiments.

Parameter	Current value	New Value	RDev
BCC_A0	23532.8024165		1.77E-12
BCC_B0	-7.72696681821		-1.31E-12
BCC_A1	3258.28540707		-6.64E-12
LIQ_A0	-21765.7934952		1.92E-12
LIQ_B0			-2.5E-12
FCC_A0			5.61E-12
FCC_B0			-1.44E-11
V1			-8.63E-13
V2			-9.46E-13

No.	EN	Type
0	0	INVARIANT
1	0	INVARIANT
2	0	INVARIANT
3	1	CONGRUENT
4	2	HTR
5	3	INVARIANT
6	3	INVARIANT
7	3	INVARIANT
8	4	INVARIANT
9	4	INVARIANT
10	4	INVARIANT
11	5	INVARIANT
12	5	INVARIANT
13	5	INVARIANT
14	6	FORMATION
15	7	FORMATION
16	8	FORMATION

メニューの[Examine]を押すと上図のようなPlot Controlが出現。Calculation Typeを選ぶと、条件はほぼ自動設定されるが、適当に修正してCalculateボタンを押す。

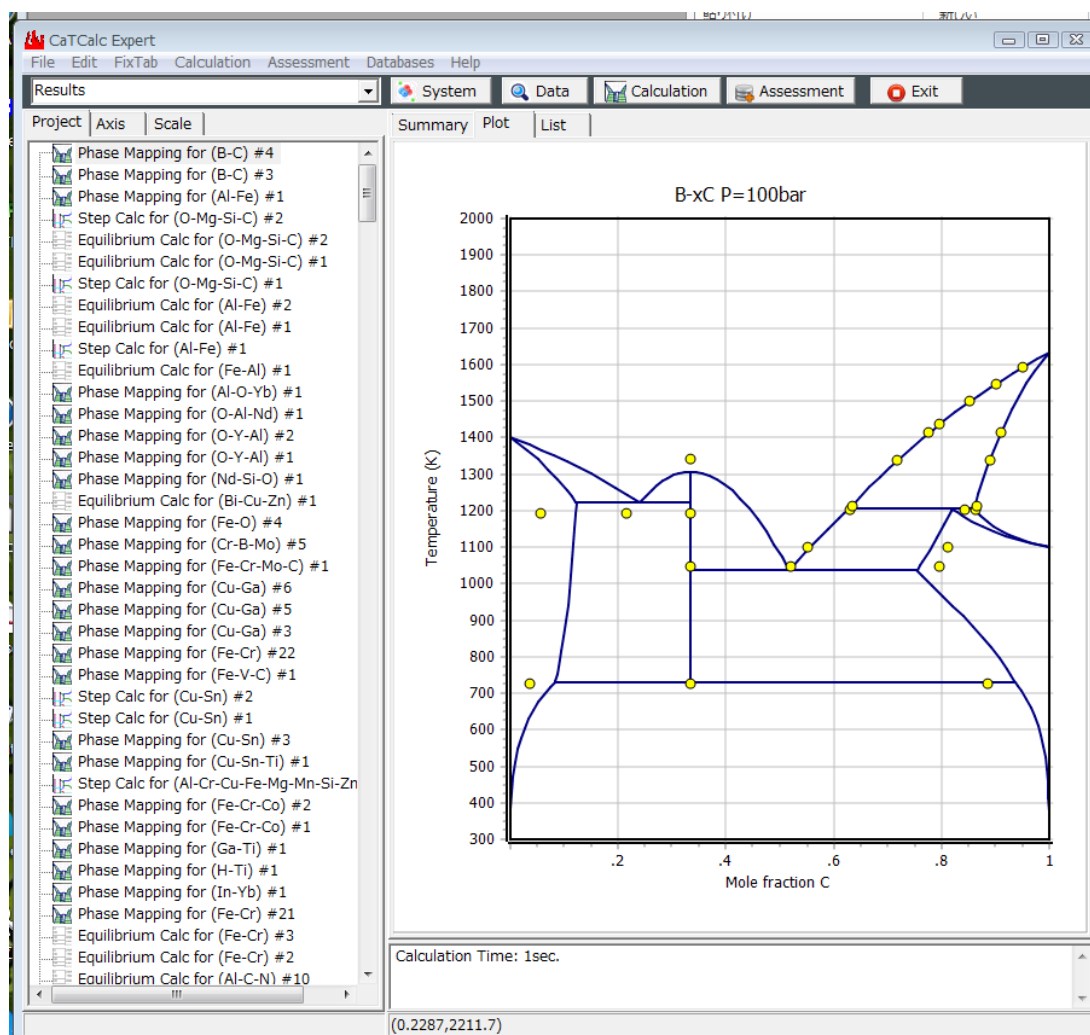
# 結果表示



\*注 この系では特異性の問題があるので、自動でガス相を含めた再計算が行われる。その場合、ガス相が安定化しないように圧力は高めの100barに自動設定される。ガス相が出現する場合は圧力を更に高めに設定すること。ガスが出現しなければ圧力を下げても可である。

# Weight Factorの使い方

# Local minimumへの収束



上は、局所安定値（Local minimum）に収束してしまった場合。このような場合はWeight Factorを調整する方法が有効である。



# 手動調整

Thermodynamic Assessment

File Edit CDB Examine

Evaluate 1 step 5 steps 10 steps X Discard new Close

+	Parameter	Current value	New Value	RDev
+	BCC_A0	27087.9768361	23507.8643687	-0.132
+	BCC_B0	-12.432909755	-7.89716815032	0.365
+	BCC_A1	-621.276217424	2678.60836774	5.31
+	LIQ_A0	-21460.6705795	-21683.0149591	-0.0104
+	LIQ_B0	15.1049359665	15.1764953271	0.00474
+	FCC_A0	23218.8460994	21918.25707	-0.056
+	FCC_B0	-7.82032473767	-6.93335117021	0.113
+	V1	20325.2997323	20433.3091675	0.00531
+	V2	-29.0850693484	-29.4720278688	-0.0133

Dev 0.0121551251

Experiments Calculated Data

No.	EN	Type	T	x/w	Weight	Exp. Value	Error
0	0	INVARIANT	1193	.408	1	cG/RT=0	0.01355771434335934
1	0	INVARIANT	1193	0.13	1	cG/RT=0	-0.01527912207969434
2	0	INVARIANT	1193	1/3	1	cG/RT=0	0.017066747374663
3	1	CONGRUENT	1341	1/3	1	cG/RT=0	-0.009816015345463169
4	2	HTR	1341	1/3	1	cH=3727	0.005578226435442694
5	3	INVARIANT	1049	0.73	1	cG/RT=0	-0.008633323024794177
6	3	INVARIANT	1049	0.907	1	cG/RT=0	0.02323791358611731
7	3	INVARIANT	1049	1/3	1	cG/RT=0	-0.01530678318914428
8	4	INVARIANT	1203	0.81	1	cG/RT=0	-0.01477901042046324

計算値リストのT、x/w、Weightの3列は編集可能。Tは温度値で、x/wは成分のモル割合/重量割合の値、Weightは重み付け値である。PARROTなどでは例えば組成の計算値と実測値を直接比較するが、本モジュールではGibbs energyで比較する。このような手法の違いは、本質的に重み付けの差異をもたらすのみである。本モジュールの最適化法では、状態図情報に大きな重みを与えた方が良い傾向がある。そこで、Invariant、Formation、Tie-Lineの行のWeightを100と設定する。

# Weight Factorの設定

The screenshot shows the Thermodynamic Assessment software interface. The top window displays optimization results for various parameters. Below it, the 'Experiments' tab is active, showing a table of experimental data. The 'Weight' column in this table is highlighted with a red box.

Parameter	Current value	New Value	RDev
BCC_A0	23507.0114736	23532.2566096	0.00107
BCC_B0	-7.71045700721	-7.7267722543	-0.00212
BCC_A1	3245.19262756	3257.42663453	0.00377
LIQ_A0	-21774.7880303	-21765.7722017	0.000414
LIQ_B0	15.2197023288	15.215292867	-0.00029
FCC_A0	21826.2097396	21985.3537328	0.00729
FCC_B0	-6.88868134761	-7.00207399171	-0.0165
V1	20330.6018339	20352.0983898	0.00106
V2	-29.4315179099	-29.4446549504	-0.000446

No.	EN	Type	T	x/w	Weight	Exp. Value	Error
0	0	INVARIANT	1193	.408	100	dG/RT=0	-0.000601280566977995
1	0	INVARIANT	1193	0.13	100	dG/RT=0	0.00145311325590462
2	0	INVARIANT	1193	1/3	100	dG/RT=0	-0.001062630830163336
3	1	CONGRUENT	1341	1/3	1	dG/RT=0	0.0007216407743810826
4	2	HTR	1341	1/3	1	dH=3727	-0.000840895670931385
5	3	INVARIANT	1049	0.73	100	dG/RT=0	0.0003255836467917679
6	3	INVARIANT	1049	0.907	100	dG/RT=0	-0.000806992370699523
7	3	INVARIANT	1049	1/3	100	dG/RT=0	0.0005443877127599231
8	4	INVARIANT	1203	0.81	100	dG/RT=0	-0.004101010168613751
9	4	INVARIANT	1203	0.931	100	dG/RT=0	0.000312823794756854
10	4	INVARIANT	1203	0.94	100	dG/RT=0	-0.000336270073343624
11	5	INVARIANT	726	0.037	100	dG/RT=0	0.0009859197317620125
12	5	INVARIANT	726	0.886	100	dG/RT=0	0.001985371054235405
13	5	INVARIANT	726	1/3	100	dG/RT=0	0.0006346554592536931
14	6	FORMATION	1594	0.98	100	dG/RT=0	-0.000714336659090607
15	7	FORMATION	1548	0.958	100	dG/RT=0	-0.000459685728955584
16	8	FORMATION	1499	0.935	100	dG/RT=0	-0.000455013547336714

上図のように設定し、最適化を試す。上図はOne Stepを8回行った場合で、この状態で実験値リストのエラーは十分小さくなっている。Examineで状態図を作図すると78ページと同様な最適化結果が得られる。なお、パラメータの値によっては平衡計算のError表示が出ることもあるが、その場合は、その条件のWeight値をゼロにして計算する。パラメータがある程度良好になった段階で、Weightを元に戻して計算する。

# 困った時の対処法

(Lukas et al. “Computational Thermodynamics”より)

- 実験データの選択・除外

- 最初はなるべく少数の実験データを使い、全体的な合わせ込みを行う。通常、最初是不変反応 (Invariant-reaction) や、幾つかの相を除外した準安定状態図を考えるのが良い。重要なポイントは、**矛盾のある実験値では収束し得ないということ。よって、そのような実験値は除外する必要がある。矛盾の無い必要最少限の実験データの組合せを選び出すことが肝心である。**この条件群をcritical-setとする。もし、中間相を含む不変反応の計算がうまくいかない場合は、中間相は除外して液相と重要な溶体相のみで最適化する。良い結果が得られたら、その後、除外した相を導入するが、液相と溶体相のパラメータは固定して、この追加した相の最適化を行う。
- 最適化で重要なこととして、矛盾するデータを同時に考慮しないことが挙げられる。結局のところ、真に矛盾するのであれば、少なくとも一方は正しくないことになる。もしそのような矛盾が見られるなら、一度には、その一方と残りのデータを用いて最適化しなければならない。つまり、実験データの最適化も行う必要がある。
- その他の注意点
  - 系統的なエラーは修正しなければならない。例えば温度スケールの調整がある。
  - もし、最初に中間相を除いて、液相と両端の端成分を最適化したのであれば、これらだけの準安定状態図を計算した方が良い。その準安定状態図では、変なkinkやturnがあってはならない。このような準安定状態図は後の最適化でも役に立つことがある。
  - 最適化パラメータの値が適当な範囲にとどまっていることに注意すること。もし、何桁も変化し始めたら、実験データの重み付けが正しくないか、あるいは、最適化パラメータが多すぎる可能性がある。



# 比熱の最適化について

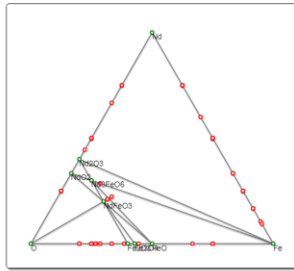
- 比熱は別に最適化する必要がある。Gibbs Energyの二次微分なので他を最適化する前にFixする。
- 本体のメニューのFitting Toolに比熱の標準的な最適化関数が組み込まれている（[Fitting Toolの利用法参照](#)）。

## XI-5. 第一原理計算データの利用法

### \* 第一原理計算と計算熱力学の関係

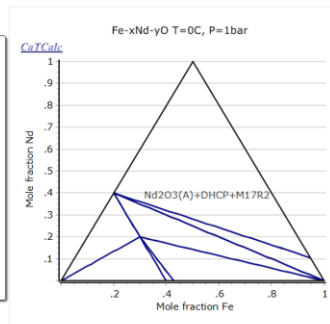
#### Fe-Nd-O系低温断面図

Region: Fe-Nd-O



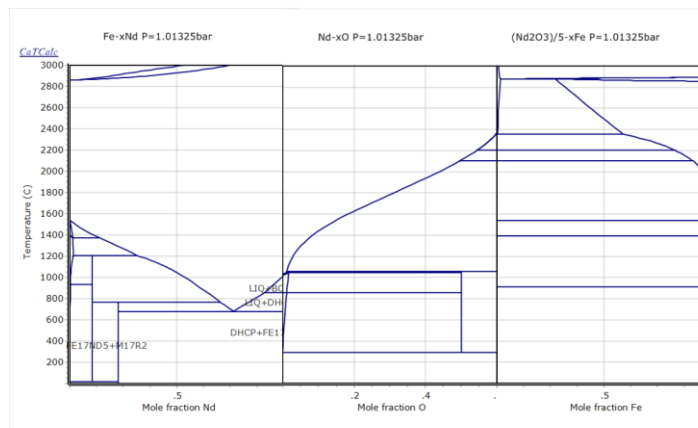
OQMD

低温の基盤的情報  
第一原理計算



常温・高温の実用情報  
計算熱力学

#### Fe-Nd-O系縦断面図



(Nd,Fe)2O3固溶体

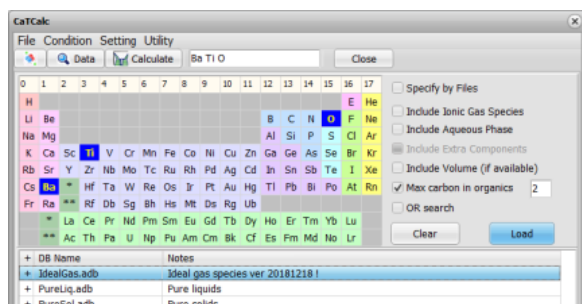
#### \* 注意事項

一般に計算熱力学ではアルゴリズムもデータベースも298.15K以上の高温で最適化されており、低温の振る舞いは考慮されていません。データによっては200K程度が下限になる場合もあります。これは第一原理計算で定めた低温データに対しても同様です。

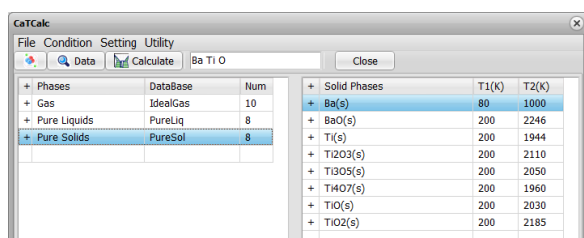
## \* データベース作製の準備

BaTiO<sub>3</sub>を例にとり、第一原理計算により得られた生成エンタルピーと比熱をもとにGibbsエネルギーを求め、熱力学データベースにデータを追加する手順を示します。

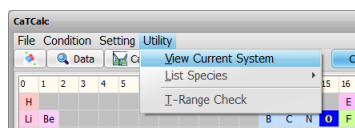
1. まず、基本的なデータベースファイルを用意します。(既存のファイルに追加する場合は不要です。)



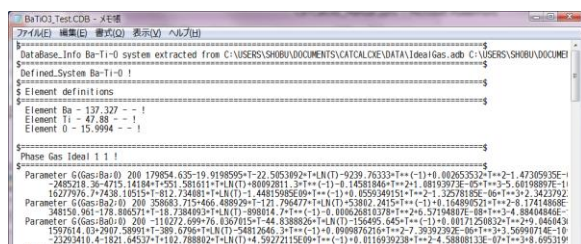
1. 左図のように、System画面で純物質データベースからBa-Ti-Oのデータを読み込みます。



2. Data画面でデータを確認できます。



3. メニューの[Utility]-[View Current System]を選ぶと、現在のシステムの情報を保存するか聞いてきますので、適当なファイル名で保存します。ここでは便宜的にBaTiO<sub>3</sub>-Test.CDBとします。



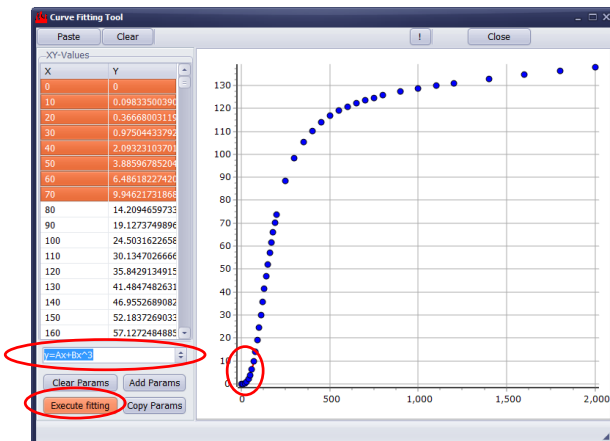
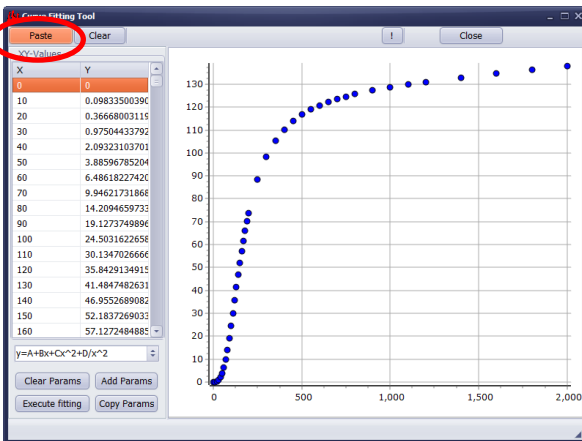
4. Editorが自動で立ち上がります。このファイルにBaTiO<sub>3</sub>のデータを追加します。

# ①比熱のパラメータ化とGibbsエネルギー関数の作製

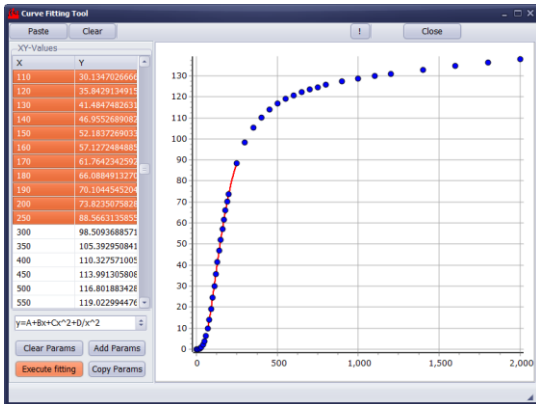
2. 生成エンタルピーと比熱のデータは第一原理計算で用意します。ここでは例としてAssessmentExample.xlsxのBaTiO3のシートのデータを用います（なお、このデータは正しいデータではなく、あくまで説明用のデータです）。

	A	B	C	D	E
1	変換係数	1 J/mol	1.04E-05	eV/atom	
2					
3					
4	BaTiO3	P4mm	-3.504	eV/atom	
5		H(T=0)	-3.38E+05	J/mol	
6		S(T=0)		0 J/molK	
7					
8	T(K)	Cp(J/molK)			
9		0			
10	10	0.098335			
11	20	0.36668			
12	30	0.975044			
13	40	2.093231			

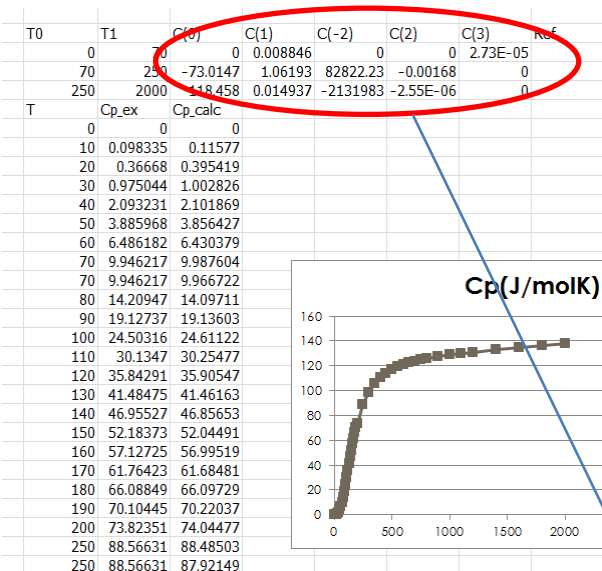
1. 左図の①が生成エネルギーです。J/mol単位に変換します。なお、第一原理計算では通常、1原子あたりの値が与えられていますので、原子数を乗じてFormulaあたりにするのを忘れないで下さい。
2. ②が比熱です。これもFormulaあたりにします。数値部分をクリップボードにコピーします。（比熱のデータが無い場合は、構成元素、あるいは化合物（BaTiO3の場合はBaOとTiO2）の比熱の和で近似できるというKopp-Neumann法が使えます。通常、298.15K以上のデータで十分です。）
3. CaTCalcのメニューの「Assessment」 - 「Fitting Tool」でFitting Toolを開き、[Paste]ボタンでCpデータをペーストします。



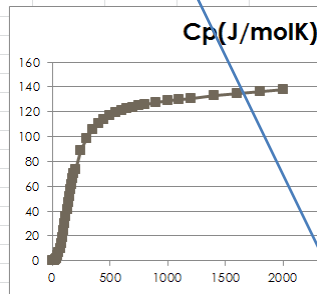
4. ここでは0~70K、70~300K、300~2000Kに3分割して近似パラメータを求めます。（最適な分割法は、一般に試行錯誤により決めます。）まず、左図のように0~70Kを選択します。次に、近似関数として $Y=AX+BX^3$ を選び、[Execute Fitting]ボタンで近似曲線を求めます。右のグラフに赤色の近似曲線が描画されます。近似が良好であれば[Add Params]で、一端、パラメータを保存します。



- 次の70~250Kでは、近似関数として $Y=A+BX+CX^2+D/X^2$ を用いてFittingし、パラメータを[Add Params]で追加します。続いて250~2000Kも同様にパラメータ化します。
- 最後に[Copy Params]でパラメータをクリップボードにコピーします。



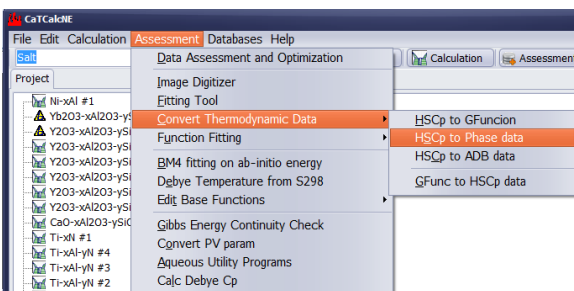
- Excelを開き、ペーストします（AssessmentExample.xlsx参照）。Cpの元データと近似関数による計算値の差異は0.1J/molK程度で十分な精度で近似できていることを確認します。



- 次に、得られたパラメータを用いて下図のパラメータセットを作製します。絶対零度の値を使うため、H0とS0ではなくHTとSTが指定されていることに注意してください。

Phase	Formula	state	T0	T1	HT(J/mol)	ST(J/molK)	C(0)	C(1)	C(-2)	C(2)	C(3)	Ref
BaTiO3	BaTiO3	s	0	70	-3.38E+05	0	0	0.008846	0	0	2.73E-05	
BaTiO3	BaTiO3	s	70	250	0	0	-73.0147	1.06193	82822.23	-0.00168	0	
BaTiO3	BaTiO3	s	250	2000	0	0	118.458	0.014937	-2131983	-2.55E-06	0	

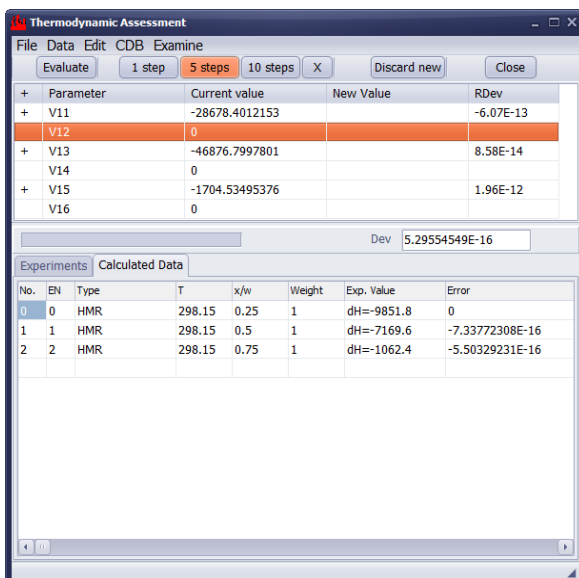
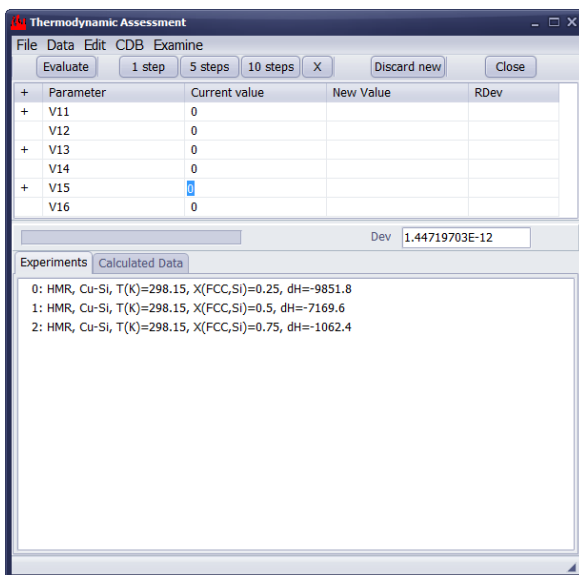
- この全体をクリップボードにコピーします。タイトル行も必要です。
- メニューの[Assessment]-[Convert Thermodynamic Data]-[HSCp to Phase data]を用いてGibbs energy関数に変換します。結果はクリップボードに保存されますので、最初に作製したBaTiO3-Test.CDBにペーストしてください。



## ②混合のGibbsエネルギー

3. 第一原理計算でSQSにより固溶体相の混合エンタルピーが得られた場合の相互作用係数の求め方は、通常の熱力学データベースアセスメント法と同じです。ここでは例としてAssessmentExample.xlsxのCu-Siのシートのデータを用います。

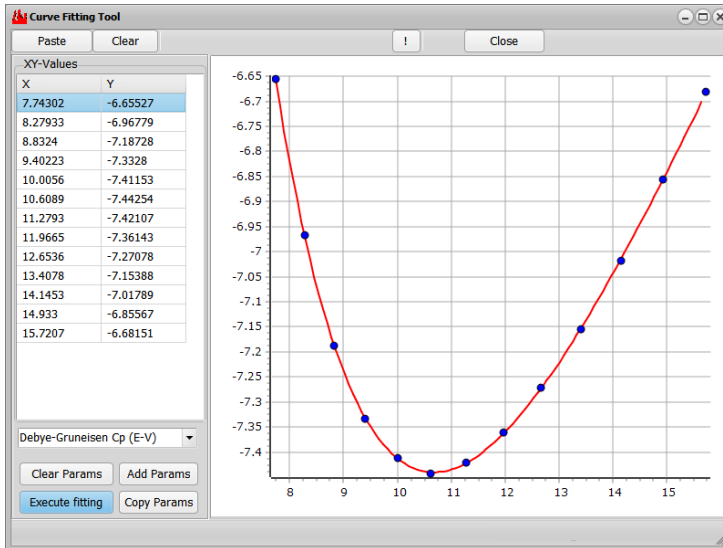
HMR, Cu-Si, T(K)=298.15, X(FCC,Si)=0.25, dH=-9851.8  
 HMR, Cu-Si, T(K)=298.15, X(FCC,Si)=0.5, dH=-7169.6  
 HMR, Cu-Si, T(K)=298.15, X(FCC,Si)=0.75, dH=-1062.4



1. この例ではCu-Si系のFCC相のみを対象とします。CDBファイルはCu-Fe-FCC.CDBを用いてください。左はSQS法により得られたFCC相の混合エンタルピーをCaTCalcのアセスメントで用いる実験形式で示したものです。これを用いて相互作用係数を求めます。
2. CaTCalcのアセスメントモジュールを開きます。最適化するCDBファイルとしてCu-Si-FCC.CDBを開きます。また、上の実験値をコピーしてアセスメントモジュールのExperimentsパネルにペーストします。
3. 実験値が3件しかありませんので決定できるパラメータは最高で3つとなります。よって、ここではV11、V13、V15のみを考慮します。
4. [5 steps]ボタンなどを押して最適化します。結果は右ボタンメニューで保存してください。詳細は本マニュアルの「[XI-4. 熱力学データベースの作製](#)」を参照してください。

## ③Debye-Gruneisenモデル

CaTCalcには第一原理計算の準調和Debye-Gruneisenモデルに基づいた熱力学パラメータ開発機能を組み込んでいます。この方法では温度依存のCpや体積、弾性率などを推定することが可能ですが、その詳細についてはEOS解説書を参照してください。以下では使い方を示します。



1. 左図のような、第一原理計算によるEnergyの体積依存性の数値データをFittingツールに読み込みます。一原子あたりです。
2. Fitting関数として左図のようにDebye-Gruneisen Cp(E-V)を選択します。
3. Execute fittingを実行すると、有効質量とPoisson比とともに、3000Kまでの温度分割数を聞いてきますので適宜入力してください。温度分割数はデフォルト値のままで構いません。

4. Add Paramsを押したのちCopy Paramsでクリップボードに移し、Excelなどにペーストすると下図のようなデータが得られます。

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	E-mass(g)	Poisson's ratio	Debye-T(K)	Gruneisen Param					
2	19.44025	0.24	938.4114	1.419765					
3									
4	T(K)	ET(eV/atom)	VT(m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> Pa)	VN	Cv(J/mol_eV)	VA(/K)	Cp(J/mol_atomK)		
5	10	-7.34506	6.49E-06	5.39E-12	3.842768	0.002457	2.90E-09	0.002457	
6	30	-7.34507	6.49E-06	5.39E-12	3.842788	0.066342	7.82E-08	0.066342	
7	60	-7.34509	6.49E-06	5.39E-12	3.843086	0.530448	6.25E-07	0.530476	
8	100	-7.34527	6.49E-06	5.39E-12	3.844471	2.350731	2.77E-06	2.351656	
9	150	-7.34607	6.49E-06	5.40E-12	3.84822	6.276822	7.41E-06	6.286731	
10	210	-7.34847	6.49E-06	5.42E-12	3.852152	11.12154	1.32E-05	11.16521	
11	280	-7.35376	6.50E-06	5.44E-12	3.855278	15.32095	1.82E-05	15.43186	
12	360	-7.3632	6.51E-06	5.48E-12	3.857606	18.37529	2.19E-05	18.58136	
13	450	-7.37789	6.53E-06	5.52E-12	3.859588	20.44197	2.45E-05	20.76245	
14	550	-7.39873	6.54E-06	5.56E-12	3.861595	21.81208	2.63E-05	22.26069	
15	660	-7.4265	6.56E-06	5.62E-12	3.86383	22.72381	2.76E-05	23.31191	
16	780	-7.46183	6.58E-06	5.68E-12	3.866386	23.33927	2.86E-05	24.07768	
17	910	-7.5053	6.61E-06	5.74E-12	3.869292	23.7624	2.93E-05	24.6623	
18	1050	-7.55743	6.64E-06	5.81E-12	3.872552	24.05895	2.99E-05	25.13229	
19	1200	-7.61867	6.67E-06	5.89E-12	3.876159	24.27072	3.05E-05	25.53033	
20	1360	-7.68945	6.70E-06	5.98E-12	3.880102	24.42461	3.10E-05	25.88435	

5. これは温度依存の体積、弾性率、比熱などをDebye-Gruneisenモデルを用いて推定したものです。VT、VK、及びVNはそれぞれ、Birch-Murnaghan EOSにおける体積パラメータのVT、圧縮率パラメータのVK、及び、弾性率の圧力微分であるパラメータVNに対応しています。
6. まず、Cpについては0~298.15Kの部分もfittingを行えばエントロピー値の入力が不要です。実際のFittingとパラメータ化は[Fitting Toolの使用法](#)、及び、[熱力学データの変換法の②](#)を参照してください。
7. 次にVT、VKやVNについてはFitting toolのVT関数でfittingすればパラメータが得られます。実用上は例えば280K以上のデータをfittingすれば十分でしょう。なお、これらは直接パラメータ化されますので、そのままデータファイルに記述してください。但し、相名や成分のFormulaなどの編集が必要です。なお、VTのデータがAtom単位である場合は、前もってVTのデータに原子数を乗じてFormula単位になるようにしてからFittingすることを忘れないようにしてください。VKやVNについてはパラメータ名の変更も必要です。