

JAERI-M  
89-063

状態図ならびに幾つかの緩い境界条件  
からの合金の熱力学的性質の推定

1989年5月

小川 徹・岩井 孝

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）  
あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城  
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department  
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,  
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1989

---

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 日立高速印刷株式会社

状態図ならびに幾つかの緩い境界条件からの  
合金の熱力学的性質の推定

日本原子力研究所東海研究所燃料・材料工学部

小川 徹・岩井 孝

( 1 9 8 9 年 4 月 2 8 日受理 )

状態図ならびに幾つかの緩い境界条件に基づいて、合金系の熱力学的性質を予測するための一連のコンピュータ・プログラムを作成した。ここで、「緩い境界条件」としては、断片的な熱力学的データ、さらには種々の理論に基づく仮説などを、含めることができる。プログラム“TOHSG”は、実測状態図上で採取した平衡関係と、これら「緩い境界条件」とから、原子間相互作用に関する  $n$  個のパラメータを未知数とする、 $m$  個 ( $m > n$ ) の連立方程式を作成し、そのチェビシェフ解を求める。また、得られたパラメータを用いて、合金の熱力学的性質を算出する。“TOHSG”で得た原子間相互作用に関するパラメータは、さらに 2 つのプログラム“TOGAP”, “TOCOMP”に入力して状態図を再計算することにより、その妥当性を検証することができる。これら一連のプログラムは、(1)熱力学的性質未知の系について当面の作業用データ・セットを提供することができ、また、(2)種々の仮説を状態図などの実験結果と対比しつつ検証するのにも用いることができる。ここでは、応用例として、U-Zr 系の解析結果を示した。また、“TOHSG”的プログラム・リストならびに入出力ガイドを付した。

Estimation of Thermodynamic Properties of Alloys from  
Phase Diagram and Other Loose Boundary Conditions

Toru OGAWA and Takashi IWAI

Department of Fuels and Materials Research  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received April 28, 1989)

A set of computer programs has been made, which is used to predict thermodynamic properties of an alloy system from phase diagram and other loose boundary conditions. "Loose" boundary conditions include fragmentary thermodynamic data and predictions based on several empirical or theoretical hypotheses. In program "TOHSG",  $m$  equations with  $n$  ( $m > n$ ) unknowns which are parameters concerning atomic interactions are assembled from the equilibria collected on experimental phase diagram, and also from the "loose" boundary conditions. Then, the unknowns are obtained as Chebyshev solutions. Thermodynamic properties of the alloys are also calculated. In order to test their validity, the parameters are then fed into the other two programs "TOGAP" and "TOCOMP", which calculate the phase diagram. The set of programs can (1) generate a working data set of a system whose thermodynamic properties are unknown, and (2) test various hypotheses against experimental data such as phase diagrams. As an example of application, U-Zr system has been analyzed. Source list of "TOHSG" and input/output guides are attached.

Keywords: Thermodynamic Properties, Alloys, Phase Diagram, Computer, U-Zr

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 熱力学的モデル化のための基礎 .....	2
2.1 溶体の自由エネルギー .....	2
2.2 溶解度差曲線 .....	2
2.3 溶体間ならびに溶体と化合物との間の平衡 .....	3
3. プログラムの概要 .....	4
3.1 プログラム "TOHSG" .....	4
3.2 プログラム "TOGAP" .....	5
3.3 プログラム "TOCOMP" .....	6
4. 応用例 U-Z r 系の解析 .....	7
4.1 実験データ .....	7
4.1.1 状態図の特徴 .....	7
4.1.2 計算のための準備 .....	7
4.2 解析結果 .....	8
4.2.1 部分モル自由エネルギーのモデル化式 .....	8
4.2.2 相境界の多項式近似 .....	9
4.3 解析結果の考察 .....	9
5. おわりに .....	10
謝 辞 .....	10
参考文献 .....	11
付 錄 1 プログラム入力データ・ガイド .....	17
付 錄 2 入力例 .....	22
付 錄 3 出力例 .....	27
付 錄 4 プログラム・リスト .....	35

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Basis of thermodynamic modelling .....	2
2.1 Free energy of solution .....	2
2.2 Miscibility gap .....	2
2.3 Equilibria between solutions, and between solution and compound .....	3
3. Outline of computer programs .....	4
3.1 Program "TOHSG" .....	4
3.2 Program "TOGAP" .....	5
3.3 Program "TOCOMP" .....	6
4. Example of application --- Analysis of U-Zr system .....	7
4.1 Experimental data .....	7
4.1.1 Features of the phase diagram .....	7
4.1.2 Preparation for the computer analysis .....	7
4.2 Results of analysis .....	8
4.2.1 Model equations of partial molar free energies .....	8
4.2.2 Polynomial approximation of phase boundaries .....	9
4.3 Discussion .....	9
5. Conclusion .....	10
Acknowledgements .....	10
References .....	11
Appendix 1 Input Guide .....	17
Appendix 2 Examples of input .....	22
Appendix 3 Examples of output .....	27
Appendix 4 List of "TOHSG" .....	35

## 1. はじめに

金属燃料の照射挙動の理解のためには、UやPuを含む合金系の熱力学的性質ならびに相挙動についての詳細な知見が欠かせない。しかし、これらの合金系の熱力学的性質は詳かでなく、今後の実験データの充実についても相当な長時間を必要とすることが予想される。当面のデータ不足を補う一つの有力な手段として、コンピュータを用いた状態図解析がある。これは、既存の実測状態図、断片的な熱力学データ、あるいは、種々の理論に基づく原子間相互作用の予測などを元に、合金系の熱力学的性質をモデル化しようとするものである。また、さらに、それらのモデルに基づいて、複雑な合金系の相挙動を予測することも可能である。

ここでは、二元系合金の熱力学的性質のモデル化のために、一連の簡単なプログラムを作成した。従来、この種の解析では個々の相について逐次的にモデル化を進めていたのに対し、ここで開発した手法では、状態図の中の幾つかの特徴をマトリックス化することにより、系を構成するほとんど全ての相について一括的にモデル・パラメータを求める特徴としている。ここでは、これらのプログラムの概要を述べるとともに、その応用例としてU-Zr系の解析結果を示した。

## 2. 热力学的モデル化のための基礎

### 2.1 溶体の自由エネルギー

モデルでは溶体型合金の熱力学的性質を、以下のように Redlich-Kister 型の表式<sup>(1)</sup>によって捉えている。すなわち、対象となる溶体と同一の構造をとったときの元素を参照状態 (reference state) として、成分元素  $i$  ( $i=1, 2$ ) の部分モル自由エネルギー  $\Delta G_i^{\alpha}$  は、

$$\begin{aligned}\Delta \bar{G}_1^{\alpha} = & (1-X_{\alpha})^2 A_1 + (1-X_{\alpha})^2 (1-4X_{\alpha}) A_2 + \\ & + (1-X_{\alpha})^2 (1-2X_{\alpha}) (1-6X_{\alpha}) A_3 + RT \ln X_{\alpha}\end{aligned}\quad \dots \quad (1)$$

$$\begin{aligned}\Delta \bar{G}_2^{\alpha} = & X_{\alpha}^2 A_1 + X_{\alpha}^2 (3-4X_{\alpha}) A_2 + \\ & + X_{\alpha}^2 (1-2X_{\alpha}) (5-6X_{\alpha}) A_3 + RT \ln (1-X_{\alpha})\end{aligned}\quad \dots \quad (2)$$

と表される。ここで、Tは絶対温度 (K)， $X_{\alpha}$ は成分1の相  $\alpha$ における原子分率、そして、 $A_j$ は以下のような温度の関数である。

$$A_j = H_j^{\alpha} - S_j^{\alpha} T \quad (H_j^{\alpha}, S_j^{\alpha} : \text{定数}) \quad \dots \quad (3)$$

なお、 $A_j$ のことを相互作用パラメータとも呼ぶ。最も単純な場合には、溶体の性質は  $H_1$  ( $H_j$ ;  $j=1$ ) のみをパラメータとして記述され、このとき溶体は古典的な正則溶体 (regular solution) となる。

混合の全自由エネルギー  $\Delta G_{\text{mix}}$  (Integral free energy of mixing) は、

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{mix}} = & X_{\alpha} \Delta \bar{G}_1^{\alpha} + (1-X_{\alpha}) \Delta \bar{G}_2^{\alpha} \\ = & X_{\alpha} (1-X_{\alpha}) \sum_j A_j (1-2X_{\alpha})^{j-1} \\ & + RT \{ X_{\alpha} \ln X_{\alpha} + (1-X_{\alpha}) \ln (1-X_{\alpha}) \}\end{aligned}\quad \dots \quad (4)$$

と表される。ここで、パラメータ  $A_j$  を含む項全体を混合の剩余自由エネルギー  $\Delta G_{\text{mix}}^E$  (Excess free energy of mixing) と呼ぶ。混合熱  $\Delta H_{\text{mix}}$  および混合の剩余エントロピー  $-\Delta S_{\text{mix}}^E$  は、したがって、次の様になる。

$$\Delta H_{\text{mix}} = X_{\alpha} (1-X_{\alpha}) \sum_j H_j (1-2X_{\alpha})^{j-1} \quad \dots \quad (4')$$

$$\Delta S_{\text{mix}}^E = X_{\alpha} (1-X_{\alpha}) \sum_j S_j (1-2X_{\alpha})^{j-1} \quad \dots \quad (4'')$$

### 2.2 溶解度差曲線

溶体相領域に溶解度差曲線が存在する場合、その臨界点は  $\Delta G_{\text{mix}}$  の  $X_{\alpha}$  に関する2次及び3

次偏微分が 0 となる点である。

$$\partial^2 (\Delta G_{\text{mix}}) / \partial (X_\alpha)^2 = 0, \quad \partial^3 (\Delta G_{\text{mix}}) / \partial (X_\alpha)^3 = 0 \quad \dots \quad (5)$$

また、ある温度において、溶解度差曲線上の両端 ( $X_\alpha, X_{\alpha'}$ ) では、

$$\Delta \bar{G}_1^\alpha (X_\alpha) = \Delta \bar{G}_1^\alpha (X_{\alpha'}), \quad \Delta \bar{G}_2^\alpha (X_\alpha) = \Delta \bar{G}_2^\alpha (X_{\alpha'}) \quad \dots \quad (6)$$

が満足される。

### 2.3 溶体間ならびに溶体と化合物との間の平衡

ある溶体相  $\alpha$  と他の溶体相  $\beta$  との平衡は、成分元素  $i$  ( $i=1, 2$ ) の  $\alpha$  型構造から  $\beta$  型構造への変態の自由エネルギーを  $\Delta G_i^{(\alpha \rightarrow \beta)}$  として、次式で表される。

$$\Delta \bar{G}_i^\alpha (X_\alpha) = \Delta \bar{G}_i^\beta (X_\beta) + \Delta G_i^{(\alpha \rightarrow \beta)} \quad \dots \quad (7)$$

ここで、2つの構造の間での熱容量の違いを近似的に無視できるとするとき、 $\Delta H_T$ ,  $\Delta S_T$  をそれぞれ変態熱と変態のエントロピーとして、

$$\Delta G_i^{(\alpha \rightarrow \beta)} = \Delta H_T - T \Delta S_T \quad \dots \quad (8)$$

と表される。

また、ある温度における定比組成化合物 (line compound)  $\kappa$  と、溶体  $\alpha$  との平衡は、次式で表現される。すなわち、 $\kappa$  における成分元素 1 の原子分率を  $X_\kappa$ 、その生成の自由エネルギーを  $\Delta G_f^\kappa$  とすると、

$$\Delta G_f^\kappa = X_\kappa \Delta \bar{G}_1^\alpha (X_\alpha) + (1 - X_\kappa) \Delta \bar{G}_2^\alpha (X_\alpha) \quad \dots \quad (9)$$

となる。なお、 $\Delta G_f^\kappa$  は最も簡略には、温度に独立な生成熱  $\Delta H_f$  と生成のエントロピー  $\Delta S_f$  を仮定して次の様に近似することができる。

$$\Delta G_f^\kappa = \Delta H_f - T \Delta S_f \quad \dots \quad (10)$$

ただし、(9)式は、 $\kappa$  の生成の自由エネルギーが  $\alpha$  型構造の成分元素を参照状態として測られていることを前提としている。 $\kappa$  の参照状態がこれとは異なるときは、その参照状態（仮に  $\chi$  とする）から  $\alpha$  型構造への成分元素の変態の自由エネルギー  $\Delta G_i^{(\chi \rightarrow \alpha)}$  を考慮に入れる必要がある。

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\kappa &= \chi_\kappa \{ \Delta \bar{G}_1^\alpha (X_\alpha) + \Delta G_1^{(\chi \rightarrow \alpha)} \} \\ &\quad + (1 - \chi_\kappa) \{ \Delta \bar{G}_2^\alpha (X_\alpha) + \Delta G_2^{(\chi \rightarrow \alpha)} \} \quad \dots \quad (9') \end{aligned}$$

### 3. プログラムの概要

#### 3.1 プログラム "TOHSG"

プログラム "TOHSG" (To enthalpy,  $\Delta H$ , entropy,  $\Delta S$ , and free energy,  $\Delta G$  of alloys) は、(3)式のパラメータ  $A_j$  が未知のとき、状態図から読んだ相平衡関係と、熱力学的な理論や経験則に基づいて仮定したいくつかの境界条件とから、 $A_j$  を推定するためのものである。

例えば、ある温度における  $\alpha$  /  $\beta$  平衡からは、(7)式によって各元素について一つずつ計 2 つの方程式が得られる。仮に、この平衡関係を 3 点の温度について表式化し、 $\beta$  相の熱力学的性質が既知であるとすると、6 つの未知数 ( $H_j^\alpha, S_j^\alpha : j = 1 \sim 3$ ) について 6 つの方程式が得られる。しかし、現実には、ほとんどの場合において、 $\alpha$  相の性質が未知であれば  $\beta$  相の性質も不明であるので、問題はこれほど単純ではない。また、一方では、状態図から読まれる平衡関係の数が関係する相の未知のパラメータの総数に対して十分であっても、熱力学的に厳密な意味ではそれら平衡関係が相互に矛盾していることが少なくない。

したがって、未知のパラメータの数  $n$  に対して、それよりも多い  $m$  個の連立方程式を設定し、これら方程式の組に対するチェビシェフ解を得るのが、このプログラムの目的である。ここで、未知数には各溶体相のパラメータ  $A_j, B_j, \dots$  のほか、各化合物の  $\Delta H_f, \Delta S_f$  等を含めることができる。

溶体のモデル化に関して、状態図から得られて連立方程式を構成する情報には、2 章で論じたように、

- (a) 着目する溶体相の溶解度差曲線と、その臨界点の位置
- (b) 着目する溶体と、その他の種々の溶体との間の平衡
- (c) 着目する溶体と金属間化合物との平衡

がある。"TOHSG" では、ある 1 つの溶体相（以下、着目溶体と呼ぶ）に注目して、その溶体相と他の相との平衡関係（温度と平衡組成）や、その相領域に現れる 2 相分離曲線の位置を入力データとしている。しかし、着目溶体以外の相の間での平衡関係も、別に指定した方法で取り扱うことが可能である。

ただし、実験状態図の決定において相境界線は正確に求められないことが多い。したがって、後述の例では、幾つかの境界線の交点、すなわち共晶点のような不变反応点を重視している。固相線は不正確な場合が多いので、仮想的な等自由エネルギー線（固相と液相との剩余自由エネルギーが等しくなる線）を介して、一方の相のパラメータから他方の相のパラメータを推定する方法がある。等自由エネルギー線の利用に関しては Oonk<sup>(1)</sup> に詳しい。すなわち、上記(b)は (b') 等自由エネルギー線の推定位置

によって置き替えられる。

また、以下のようなものが境界条件として選択される可能性がある。これらからも上記のパラメータを未知数とするいくつかの方程式を設定し、 $m$  個の連立式の中に含めることができる。

ただし、解はこれらの境界条件を厳密に満足させる必要はないので、これらは「緩い」境界条件と見なされるべきである。

- (d) 成分元素の蒸発熱や原子体積に基づく溶体のパラメータ  $A_j$  の推定値<sup>(2), (3)</sup>
- (e) 種々の半理論的なモデル（例えばMiedema モデル<sup>(4)</sup>）による金属間化合物生成熱  $\Delta H_f$  や溶体の混合熱の推定値
- (f) 溶体の混合熱と混合の剩余エントロピーとの経験的な相関<sup>(5)</sup>
- (g) 統計熱力学的なモデルによる様々な仮説

“TOHSG”では、このようにして構成した連立一次方程式のシェビシェフ解を求める。すなわち、Householder 分解により、連立方程式  $\mathbf{A} \mathbf{X} = \mathbf{b}^*$  のシェビシェフ解  $\tilde{\mathbf{X}}$  を求めるものである。

(\*  $\mathbf{A}$  は  $m \times n$  で  $\text{rank}(\mathbf{A}) = n$  の実行例,  $\mathbf{b}$  は  $m$  次元実定数ベクトル。  $m \geq n \geq 1$  )

“TOHSG”の結果としては、パラメータ  $A_j$ ,  $\Delta H_f$ ,  $\Delta S_f$  等のほか、溶体の混合熱、剩余エントロピー、混合の全エントロピーと自由エネルギー、ならびに各成分の活量の評価値を出力する。ただし、これらの結果のうち、基礎としたデータに対応する温度領域での活量の値が最も信頼性が高く、混合熱と混合の剩余エントロピーの値の信頼性は必ずしも高くない<sup>(1)</sup>。

“TOHSG”による解析は、以下の 2 つのプログラムを用いて状態図を再計算し、実測状態図との整合性をまた詳細に調べることによって完結する。この作業は実測と計算との合理的な一致が確認されるまで反復される。その際、形式的な一致以上に、得られたパラメータの物理化学的な合理性が確かめられることが重要である。また、系の熱力学的性質についての断片的な情報との比較検討が必要である。

しかし、既知の状態図を最も良く再現するパラメータの組が真のパラメータの組であるわけではない。というのは、状態図の決定においては、それぞれの系や、測定方法に固有の誤差因子が存在することが知られている<sup>(6)</sup>。ほとんどの場合、実験室の時間は平衡達成に要する時間よりも短いので、実測状態図は真の熱力学的平衡からの不可避なずれを含んでいるのである。そして、状態図の上での相境界位置の一見ささいな誤差が、そこから推定される熱力学的性質に大きな誤差をもたらしそうである。また、様々なパラメータの組が、いずれも同じ程度に良くその状態図を再現することができるのである<sup>(1)</sup>。したがって、あるパラメータの組の正しさを最終的に判定するための根拠として、状態図との一致だけをもってすることはできそうにない。

その一方、合金の熱力学的性質の精度良い測定は決して容易ではなく、第 3 者としての評価にあたっては、主として状態図との不一致を根拠に、文献値の相当部分をまったく棄却する以外ないことがある。上記のような熱力学的性質の推定方法は、実測状態図と熱力学的性質の測定値とのあいだを橋渡しすることを本来の使命とするものであって、実験に全く置きかえられるものではない。しかし、離散的な情報を基礎に、われわれの知識の空白部分を埋めて、当面の作業用データセットを提供することは可能なのである。

### 3.2 プログラム “TOGAP”

プログラム “TOGAP” (To composition gaps in solution(s)) は、“TOHSG”

で求められたパラメータを用いて、(7)式により着目溶体と他の種々の溶体との間での平衡を計算するためのものである。また、(5), (6)式により、溶解度差曲線を計算する。

これらの式は、それぞれ、2元連立非線型方程式を構成する。これを解くために，“TOGAP”ではBrent法を採用している。

### 3.3 プログラム“TOCOMP”

プログラム“TOCOMP”(To equilibria of compound with solutions)は、(9')式を用いて着目化合物と種々の溶体との間での相平衡を計算するためのものである。(9')式の解を得るには、Muller法によるサブルーチンを用いている。

ただし、ここでは $\Delta G_f$ の表式として(6)式より一般的な次式が扱えるようにした。

$$\Delta G_f = a/T + b + cT + dT^2 + eT^3 + fT \ln T \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (6')$$

( a ~ f : 定数 )

## 4. 応用例 ••• U-Zr 系の解析

### 4.1 実験データ

#### 4.1.1 状態図の特徴

Fig. 1<sup>(7)</sup> の状態図に見るように、U-Zr 系には液相を含めて 6 つの相が存在する。このうち  $\alpha$ -U,  $\beta$ -U 中の Zr の溶解度、また、 $\alpha$ -Zr 中の U の溶解度は十分小さいので、それぞれ、単一のパラメータを用いて単純な正則溶体として近似することができる。

体心立方晶 (BCC) の  $\gamma$ -U と  $\beta$ -Zr とは高温で全率固溶する。この固溶体をここでは  $\gamma$  相と呼ぶ。この固溶体が U 過剰側において 722°C に臨界点を有する溶解度差曲線を示す一方、Zr 過剰側では冷却時に秩序化して化合物の  $\delta$  相を生成することから、その自由エネルギーの組成・温度依存性は複雑であることが予想される。ここでは、(1), (2)式の  $A_j$  として、 $j$  の 2 次、あるいは 3 次までを扱った。

ほぼ  $U_{Zr_2}$  として表される金属間化合物の  $\delta$  相は不定比性を有するが、その結晶構造はつまびらかではない。この構造は、やや不正確には、もとの  $\gamma$  相 BCC 格子の 3 倍の格子定数を有する疑似 (pseudo-) BCC 構造とみなすこともできる。最近の状態図集では Boyko<sup>(8)</sup> にならって  $A_1B_2$  型六方晶としている。しかし、この場合、Zr のほぼ半数が A1 位置を占め、B 位置は残りの Zr と U とが無秩序に配置しているという特異な構造が推定されている。定比性からのずれが生じたときの  $\delta$  相の欠陥構造が全く不明なので、以下では定比化合物  $U_{V_3}Zr_{2/3}$  として扱い、不定比性は考慮しない。

液相線、固相線の正確な位置は今後調べられる必要がある。Fig. 1 には、Summers-Smith<sup>(9)</sup> の測定値を参照して液相線の位置だけが実線で示されている。

#### 4.1.2 計算のための準備

Fig. 1 の状態図や、その他の文献データをもとに、Table 1 に示した平衡関係を採取した。ただし、\*印をつけたのは、正確な数値が存在しないので、状態図の特徴から推定した値である。#印をつけてあるのは  $\delta$  相を定比化合物と仮定したことに伴うある程度仮想的なものであるが、できるだけ元の状態図の特徴を保つように留意した。また、Table 2 には、各相の熱力学的性質を測る際の元素の参考状態を示した。

プログラム "TOHSG" に入力する前に、 $\delta$  相との平衡関係をもとに、 $\alpha$ -U,  $\beta$ -U,  $\alpha$ -Zr 固溶体中の相互作用パラメータ（それぞれ、 $H_1^\alpha, H_1^\beta, H_1^{Zr}$ ）を、(9') 式により  $\delta$  相の生成熱  $\Delta H_f$  と生成のエントロピー  $\Delta S_f$  に関係づけて、Table 3 のように表した。したがって、この場合、未知数は  $\gamma$  相のパラメータ 4 ~ 6 個と、 $\delta$  相の  $\Delta H_f, \Delta S_f$  との計 6 ~ 8 個である。液相と  $\gamma$  相との平衡は別に扱うので、ここでは液相のパラメータは入ってない。

また、計算に用いた各元素の相変態熱とエントロピーとを Table 4 に示した。ここでは、着目溶体相を  $\gamma$  相としているので、BCC 構造の  $\gamma$ -U および  $\beta$ -Zr 相への変態に関するもの

を示してある。

なお、UがH C P構造をとるための変態熱、また、Zrが $\alpha$ -Uおよび $\beta$ -U構造をとるための変態熱は、 $\alpha$ -Zr中のUの固溶限、また、 $\alpha$ -Uと $\beta$ -UにおけるZrの固溶限が極めて小さいので、ここでは無視している。

## 4.2 解析結果

### 4.2.1 部分モル自由エネルギーのモデル化式

以下の解析結果の表示において、参照状態はTable 2にある通りである。 $\Delta \bar{G}$ は参照状態から測った成分の部分モル自由エネルギーであり、 $\Delta \bar{G}^{\text{Ex}}$ は部分モル剰余自由エネルギーである。ここで、表示 $\Delta \bar{G}^{\text{Ex}}(\alpha)$ は $\alpha$ -U相中のUの $\Delta \bar{G}^{\text{Ex}}$ を意味する。

相境界では、2つの異なる相の間で、UおよびZrの $\Delta \bar{G}$ が等しい。言いかえれば、2相領域内では $\Delta \bar{G}$ は一定である。それぞれの単相領域における $\Delta \bar{G}$ は以下に示す一連のRedlich-Kister型の表式で計算できる。また、原子間相互作用に関するパラメータ $H_i$ 、 $S_i$ はTable 5に示す。

ただし、 $\alpha$ -U、 $\beta$ -U、 $\alpha$ -Zrの各相では溶質の溶解度が十分に小さいので、溶質の格子安定性に関する自由エネルギー項は省略してある。この自由エネルギー項は、実質的には、見かけの原子間相互作用に関する項の中で近似的に処理することができるからである。例えば、 $\alpha$ -U相中では、 $\Delta \bar{G}_U^{\text{Ex}}(\alpha) \sim 0$ であり、 $\Delta \bar{G}_{Zr}^{\text{Ex}}(\alpha) \sim H_1(\alpha)$ であって、後者にZrが $\alpha$ -U構造をとったときの格子安定性の自由エネルギー項を含ませてある。

なお、以下、 $R = 1.986 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$ とする。

(1)  $\gamma$ 相………( $\gamma$ -U、 $\beta$ -Zr) 固溶体相

$$\Delta \bar{G}_U(\gamma) = RT \ln X + \Delta \bar{G}_U^{\text{Ex}}(\gamma) \quad (1)$$

$$\Delta \bar{G}_{Zr}(\gamma) = RT \ln(1-X) + \Delta \bar{G}_{Zr}^{\text{Ex}}(\gamma) \quad (2)$$

$$\Delta \bar{G}_U^{\text{Ex}}(\gamma) = (1-X)^2 \{ A_1 + (1-4X)A_2 + (1-2X)(1-6X)A_3 \} \quad (3)$$

$$\Delta \bar{G}_{Zr}^{\text{Ex}}(\gamma) = X^2 \{ A_1 + (3-4X)A_2 + (1-2X)(5-6X)A_3 \} \quad (4)$$

$$A_i = H_i - S_i T \quad i = 1 \sim 3 \quad (5)$$

(2)  $\beta$ -U相

$$\Delta \bar{G}_U(\beta) = RT \ln X + \Delta \bar{G}_U^{\text{Ex}}(\beta) \quad (6)$$

$$\Delta \bar{G}_{Zr}(\beta) = RT \ln(1-X) + \Delta \bar{G}_{Zr}^{\text{Ex}}(\beta) \quad (7)$$

$$\Delta \bar{G}_U^{\text{Ex}}(\beta) = (1-X)^2 H_1(\beta) \quad (8)$$

$$\Delta \bar{G}_{Zr}^{\text{Ex}}(\beta) = X^2 H_1(\beta) \quad (9)$$

(3)  $\alpha$ -U相

$$\Delta \bar{G}_U(\alpha) = RT \ln X + \Delta \bar{G}_U^{\text{Ex}}(\alpha) \quad (10)$$

$$\Delta \bar{G}_{Zr}(\alpha) = RT \ln(1-X) + \Delta \bar{G}_{Zr}^{\text{Ex}}(\alpha) \quad (11)$$

$$\Delta \bar{G}_U^{\text{Ex}}(\alpha) = (1-X)^2 H_1(\alpha) \quad (12)$$

(4)  $\alpha - Z$  r 相

$$d\bar{G}_U(\alpha Z r) = RT \ln X + d\bar{G}_U^{\text{Ex}}(\alpha Z r) \dots \quad (14)$$

$$d\bar{G}_{Zr}(\alpha Z_r) = RT \ln(1-X) + d\bar{G}_{Zr}^{Ex}(\alpha Z_r) \dots \dots \dots \quad (15)$$

$$d\bar{G}_U^{\text{Ex}}(\alpha Z r) = (1-X)^2 H_1(\alpha Z r) \dots \quad (16)$$

$$A \bar{G}_{Zr}^{Ex}(\alpha Z_r) = X^2 H_1(\alpha Z_r) \dots \dots \dots \quad (17)$$

#### 4.2.2 相境界の多項式近似

以上のモデル・パラメータを用いて，“TOGAP”および“TOCOMP”により計算した状態図をFig. 2に示す。XをUの原子分率として、相境界を次式で当てはめたときのパラメータA～FをTable 6に示した。

$$X = A + B(T - T_0) + C(T - T_0)^2 + D(T - T_0)^3 + E(T - T_0)^4 + F(T - T_0)^5 \dots \dots \quad (18)$$

#### 4.3 解析結果の考察

U-Zr系の熱力学的性質は Fedorov ら<sup>(11)</sup>の起電力測定によるものと、Kanno ら<sup>(12)</sup>の蒸気圧測定によるものとがある。前者の結果は Chiotti ら<sup>(13)</sup>によって詳しく論じられているが、状態図との不一致が著しい。後者の測定値は、ここでの評価結果と良く一致するものとなっている (Fig. 3, 4)\*。本研究の評価にあたっては、Kanno らの測定値は入力されていないことに注意されたい。Kanno らの測定値の特徴は、見掛け上、混合の剩余エントロピーが極めて大きい点にある。この特徴は、ここで状態図からの推定結果にも現れているが、他の熱力学的性質既知の合金系と比べてやや異常な点となっている。一般に、合金系では混合の剩余エントロピーは第1近似としては無視しても良い程度の大きさだからである。これについては、U-Nb, U-Mo 系の解析と併せて別報で論じたい。

U-Zr系の過去のモデル化については、Chiotti<sup>(13)</sup>らによって幾つか紹介されている。また、最近ではLeibowitz<sup>(14)</sup>の固液平衡のモデル化がある。しかし、固相領域の全体を詳細にモデル化したのは、恐らくこれがはじめてのものであろう。3章でも述べた通り、状態図を良く説明するパラメータが、熱力学的性質を最も忠実に再現しているパラメータであるわけではないので、ここで求めたものはあくまでも当面の作業用データセットとして暫定的なものであることに注意されたい。

\* 1773KではU過剰側では液相になっている。液相のパラメータは他のU合金系と併せて別に報告するが、液相とBCC相との等自由エネルギー関係をもとに導出した(付録2の入力例4参照)。

## 5. おわりに

合金系の状態図の緻密な決定および熱力学的性質の正確な測定は、いずれも決して容易ではない。特にアクチノイドを含む系についてはそれが言える。アクチノイド合金系については、さらに、合金の熱力学的挙動に関する理論的な理解も、遷移金属についてのそれに比べて未成熟な段階にある。ここで開発した方法は、状態図決定、熱力学的性質の測定、種々の理論的推定や仮説の3者の間を、一連のコンピュータ・プログラムによって橋渡しすることによって、アクチノイド合金系の理解を促進するのに役立つことが期待される。

## 謝 詞

本研究に着手するにあたっては、原子炉工学部新型炉検討特別チーム平岡徹リーダーならびに燃料・材料工学部プルトニウム燃料研究室半田宗男室長から少なからぬ御援助をいただきました。また、逐行の過程では、燃料・材料工学部近藤達男部長、柴是行次長、福田幸朔燃料照射研究室長から御助言、御激励をいただきました。また、常磐井守泰氏、小林嗣幸氏はじめ電力中央研究所金属燃料サブワーキンググループの諸氏との討論が有益でありました。電力中央研究所の小山正史氏からは、U-Zr系に係る実験の詳細について貴重な情報をいただきました。ここに以上の諸氏に感謝いたします。

## 5. おわりに

合金系の状態図の緻密な決定および熱力学的性質の正確な測定は、いずれも決して容易ではない。特にアクチノイドを含む系についてはそれが言える。アクチノイド合金系については、さらに、合金の熱力学的挙動に関する理論的な理解も、遷移金属についてのそれに比べて未成熟な段階にある。ここで開発した方法は、状態図決定、熱力学的性質の測定、種々の理論的推定や仮説の3者の間を、一連のコンピュータ・プログラムによって橋渡しすることによって、アクチノイド合金系の理解を促進するのに役立つことが期待される。

## 謝 詞

本研究に着手するにあたっては、原子炉工学部新型炉検討特別チーム平岡徹リーダーならびに燃料・材料工学部プルトニウム燃料研究室半田宗男室長から少なからぬ御援助をいただきました。また、逐行の過程では、燃料・材料工学部近藤達男部長、柴是行次長、福田幸朔燃料照射研究室長から御助言、御激励をいただきました。また、常磐井守泰氏、小林嗣幸氏はじめ電力中央研究所金属燃料サブワーキンググループの諸氏との討論が有益でありました。電力中央研究所の小山正史氏からは、U-Zr系に係る実験の詳細について貴重な情報をいただきました。ここに以上の諸氏に感謝いたします。

## 参 考 文 献

1. H. A. J. Oonk, "Phase Theory", Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (1981).
2. L. Kaufman and H. Bernstein, "Computer Calculation of Phase Diagrams", Academic Press, New York (1970).
3. L. Brewer, "Prediction of High Temperature Metallic Phase Diagrams", in "High-Strength Materials", V. F. Zackay ed., Wiley(1965), pp. 12-103.
4. A. R. Miedema, J. Less-Common Metals 32(1973) 117.
5. O. Khubashewski and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon, Press London (1979).
6. 西沢 泰二: 日本金属学会会報 12, 189-203(1973).
7. T. B. Massalski et al. eds., "Binary Alloy Phase Diagrams", Amer. Soc. Metals, Ohio.
8. E. R. Boyko, Acta Cryst. 10, 712-713 (1957).
9. D. Summers-Smith, J. Inst. Met. 83, 277-282 (1954-1955).
10. R. Hultgren et al. eds., "Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements", Amer. Soc. Metals, Ohio (1973).
11. G. B. Fedorov and E. A. Smirnov, Atomnaya Energia 21, 189-192 (1966).
12. M. Kanno et al., J. Nucl. Mater. 154, 154-160 (1988).
13. P. Chiotti et al. eds., "The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds, Pt. 5, The Actinide Binary Alloys", IAEA, Vienna (1981).
14. L. Leibowitz et al., J. Nucl. Mater. 154, 145-153 (1988).

Table 1 Equilibria in U-Zr alloys assumed in the model calculation.

Phases	Temperature(K)	X <sub>U</sub>	r e f .
$\alpha$ U / $\gamma$	935	0.9945 / 0.4	7
	873*	0.9950 / 0.3333	
$\beta$ U / $\gamma$	966	0.9894 / 0.576	7
$\alpha$ Zr / $\gamma$	879	0.004 / 0.22*	
$\delta$ / $\gamma$	890	0.3333 / 0.3333*	
$\gamma'$ / $\gamma$	966	0.89 / 0.576	7
Critical point of $\gamma$ miscibility gap	995	0.7	7

Table 2 Reference states adopted for each phase in U-Zr alloys.

Phase	Reference states	Parameter name
$\alpha$ U	$\alpha$ U , $\alpha$ Zr	H <sub>i</sub> <sup>a</sup>
$\beta$ U	$\beta$ U , $\alpha$ Zr	H <sub>i</sub> <sup>b</sup>
$\alpha$ Zr	$\alpha$ U , $\alpha$ Zr	H <sub>i</sub> <sup>Zr</sup>
$\gamma$	$\gamma$ U , $\beta$ Zr	H <sub>i</sub> <sup><math>\gamma</math></sup> , S <sub>i</sub> <sup><math>\gamma</math></sup> (i=1~3)
$\delta$	$\alpha$ U , $\alpha$ Zr	$\Delta$ H <sub>i</sub> <sup><math>\delta</math></sup> , $\Delta$ S <sub>i</sub> <sup><math>\delta</math></sup>
liquid	liquid U, liquid Zr	H <sub>i</sub> <sup>L</sup> , S <sub>i</sub> <sup>L</sup> (i=1~3)

Table 3 Parameters of  $\alpha$  U,  $\beta$  U and  $\alpha$  Zr related to  $\Delta H_f(\delta)$  and  $\Delta S_f(\delta)$ .  
(unit: cal/g-atom)

Phase	Equation
$\alpha$ U	$H_1^{\infty} = 9580.4 + 1.506 \Delta H_f - 1164.2 \Delta S_f$
$\beta$ U	$H_1^{\beta} = 8294. + 0.7488 \Delta H_f - 578.85 \Delta S_f$
$\alpha$ Zr	$H_1^{Zr} = 9270.3 + 3.0241 \Delta H_f - 2658.2 \Delta S_f$

Table 4 Enthalpy and entropy of transformation of elements.

Element	Phases	$\Delta H_T$ (cal/g-atom)	$\Delta S_T$ (cal/g-atom·K)
U	$\alpha \rightarrow \gamma$	1 8 0 4	1 . 7 9 9
	$\beta \rightarrow \gamma$	1 1 3 7	1 . 0 9
Z r	$\alpha \rightarrow \beta$	9 4 1	0 . 8 3

Table 5 Redlich-Kister parameters for the solid phases of U-Zr system.

Phase	Parameter	i=1	i=2	i=3
$\gamma$	H	11040	-1688.0	16400
	S	8.010	-0.3203	16.40
$\beta$ - U	$H(\beta)$	8137.	-	-
$\alpha$ - U	$H(\alpha)$	9264.	-	-
$\alpha$ - Z r	$H(\alpha Zr)$	9400.	-	-

Table 6 Parameters of polynomial for the phase boundary in U-Zr system.

$$X_U = A + B(T - T_0) + C(T - T_0)^2 + D(T - T_0)^3 + E(T - T_0)^4 + F(T - T_0)^5$$

Boundary	Range	$T_0$	A	B	C	D	E	F
(1) $\beta U/(\beta U + \gamma)$	$929K < T < 961K$	0	1.1077	-2.4519x10 <sup>-4</sup>	1.2708x10 <sup>-7</sup>	-	-	-
	$961K < T < 1049K$	0	3.83622	-9.70201x10 <sup>-3</sup>	1.07455x10 <sup>-5</sup>	-3.88379x10 <sup>-9</sup>	-	-
(2) $(\beta U + \gamma)/\tau$	$961K \leq T$	954	0.8848	3.073x10 <sup>-3</sup>	-3.045x10 <sup>-5</sup>	1.144x10 <sup>-7</sup>	-	-
(3) $\tau/(\tau + \tau')$	$X > 0, 7005 \leq T \leq 995K$	954	0.9208	-3.719x10 <sup>-3</sup>	3.655x10 <sup>-4</sup>	-3.265x10 <sup>-5</sup>	1.070x10 <sup>-6</sup>	-1.252x10 <sup>-8</sup>
(3') $(\tau + \tau')/\tau'$	$X < 0, 7005 \leq T \leq 995K$	954	0.5225	3.774x10 <sup>-3</sup>	-3.875x10 <sup>-4</sup>	3.288x10 <sup>-5</sup>	-1.086x10 <sup>-6</sup>	1.270x10 <sup>-8</sup>
(4) $(\beta U + \gamma)/\tau$	$929K < T < 961K$	883	0.1820	1.998x10 <sup>-2</sup>	-7.777x10 <sup>-4</sup>	1.620x10 <sup>-5</sup>	-1.651x10 <sup>-7</sup>	6.766x10 <sup>-10</sup>
(5) $\tau/(\tau + \alpha_{Zr})$	$884K \leq T \leq 1136K$	883	0.2416	-4.339x10 <sup>-3</sup>	4.330x10 <sup>-5</sup>	-2.079x10 <sup>-7</sup>	3.541x10 <sup>-10</sup>	-
(6) $(\tau + \alpha_{Zr})/\alpha_{Zr}$	$884K \leq T$	883	4.187x10 <sup>-3</sup>	-1.998x10 <sup>-5</sup>	-2.174x10 <sup>-7</sup>	1.811x10 <sup>-9</sup>	-3.550x10 <sup>-12</sup>	-
(7) $\alpha U/(\alpha U + \gamma)$	$887.1K \leq T \leq 941K$	0	1.0442	-9.9923x10 <sup>-5</sup>	5.0060x10 <sup>-8</sup>	-	-	-
(8) $(\alpha U + \gamma)/\tau$	$887K \leq T \leq 929K$	883	0.3394	1.917x10 <sup>-3</sup>	-5.318x10 <sup>-6</sup>	1.650x10 <sup>-7</sup>	-	-
(9) $(\tau + \delta)/\tau$	$1/3 < X \leq 1K \leq T \leq 887.3K$	883	0.50322	-0.10675	0.041700	-6.0467x10 <sup>-3</sup>	-	-
(10) $\tau/(\tau + \delta)$	$X < 1/3, 884K \leq T \leq 887.3K$	883	-0.92214	1.0763	-0.32490	0.033152	-	-
(11) $\alpha U/(\alpha U + \delta)$	$T < 887.1K$	0	1.02313	-1.06970x10 <sup>-4</sup>	1.74539x10 <sup>-7</sup>	-1.01186x10 <sup>-10</sup>	-	-
(12) $(\delta + \alpha_{Zr})/\alpha_{Zr}$	$T < 884K$	0	-0.0376856	1.68835x10 <sup>-4</sup>	-2.60325x10 <sup>-7</sup>	1.39029x10 <sup>-10</sup>	-	-

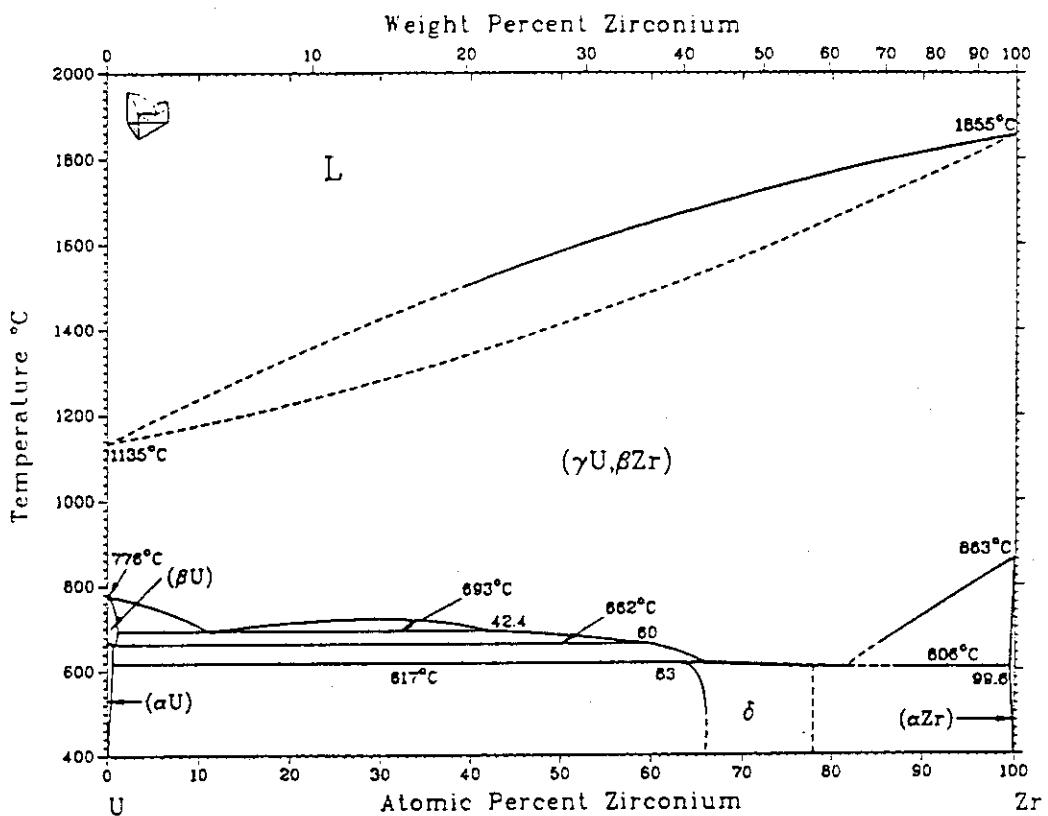


Fig. 1 Experimetal phase diagram of U-Zr system.<sup>(7)</sup>

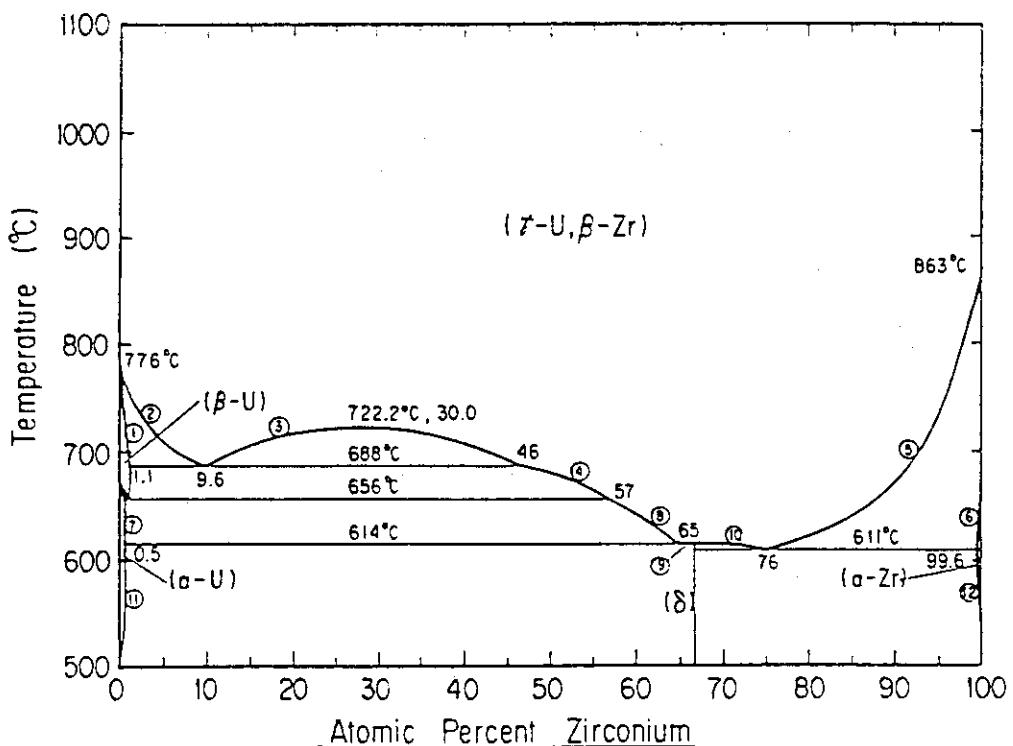


Fig. 2 U-Zr phase diagram modelled with parameters in Table 5. Boundaries are fitted to the polynomial as shown in Table 6.

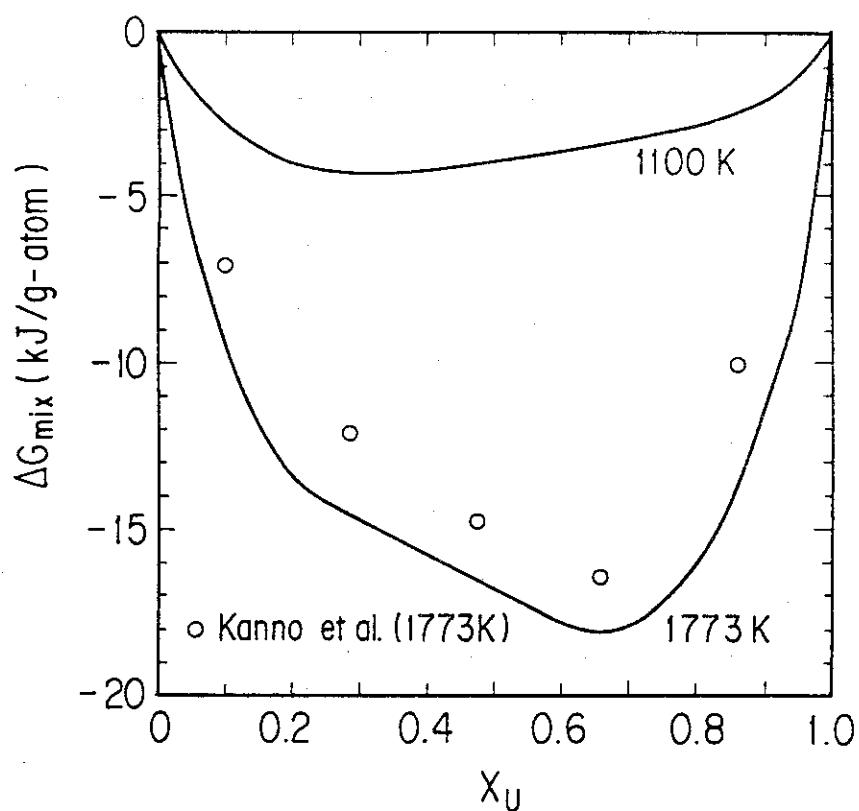


Fig. 3 Free energy of mixing of U-Zr alloys.

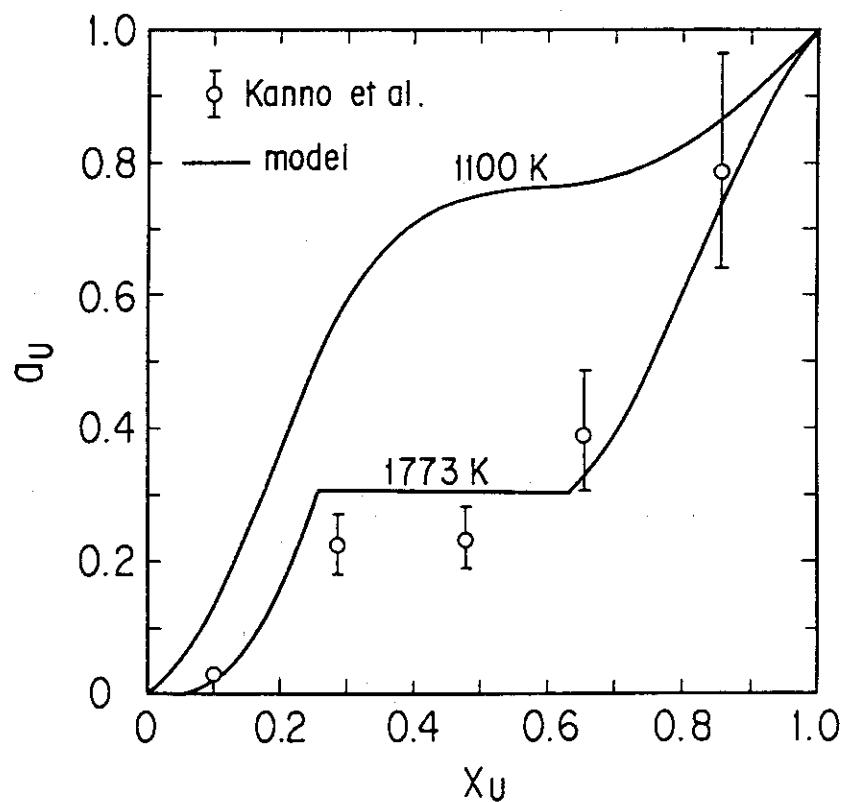


Fig. 4 Uranium activity as a function of composition.

## 付録 1 プログラム入力データ・ガイド

## 1. プログラム "TOHSG"

ライン	カラム	変数名	型	備考
1	1-6 0	TITLE	I 5 A 4	計算のタイトル, 「着目溶体」の名
2	1-2	NCOM	I 2	計算の備考等コメントの数
3	1-6 0	COMT	I 5 A 4	コメント (NCOM回)
4	1-2	E 1	A 4	元素 1 の名前
	3-4	E 2	A 4	元素 2 の名前

\* 以下, 組成 X は元素 1 の合金中の原子分率で表現する。

5	1-3	NSS	I 3	自由エネルギー等の評価結果を出力する組成の数
---	-----	-----	-----	------------------------

\* 両端の組成を除きほぼ等間隔で出力組成を自動選択する。

4-6	NXS	I 3	上とは別に評価結果を出力したい組成の数。
6	1-1 0	X	F 1 0.3
7	1-1 0	TO	F 1 0.3
	11-2 0	TD	F 1 0.3
	21-2 2	MT	I 2
8	1-2	MC	I 2
	3-4	NS	I 2
	5-6	NC	I 2
9	1-8	PI	2 A 4
	9-1 0	MP	I 2
	11-1 2	INDP	I 2
13-1 4	KNOW	I 2	パラメータ既知のとき KNOW = 1

\* ライン 9 を NS + NC 回。

ライン	カラム	変数名	型	備	考
*	I N D P = 1 のときは溶体のパラメータを化合物のパラメータの関数としてライン 1 2 ~ 1 3 で与える。その場合 M P = 1 であることを要す。溶体のパラメータを既知の定数として与える場合は、 M P $\geq$ 1, I N D P = 1 とする。溶体のパラメータが未知でかつ I N D P = 0 の場合は $1 \leq M P \leq 6$ とできる。				
*	定比化合物は常に M P $\leq$ 2, I N D P = 0 とし、 M P = 1 のときは生成熱 $\Delta H_f$ 既知で、生成のエントロピー $\Delta S_f$ 未知とする。また、 $\Delta H_f$ , $\Delta S_f$ ともに既知のときは M P = 0 とする。これら既知の $\Delta H_f$ , $\Delta S_f$ はライン 1 6 で与える。				

1 0      1-4      PRN-1      A 4      パラメータの名前  
         4-8      PRN-2

.....

\* ライン 1 0 を N S + N C 回。定比化合物については生成熱、生成のエントロピーの順に書くこと。

1 1      1-8      HT      F 8.3      その溶体から着目溶体への元素の変態熱  
         9-1 6      ST      F 8.3      同、変態のエントロピー

\* ライン 1 1 は元素 1 について、次いで元素 2 についての 2 枚で 1 組。これを N S + N C 組。

\* 次のライン 1 2 ~ 1 5 を N S 回（着目溶体を除く溶体の数だけ）くり返す。ただし、ライン 1 2 ~ 1 3 は I N D P = 1 と指定した溶体のみ必要。

1 2      1-2      M I N      I 2      溶体のパラメータを化合物のパラメータの関数として与えるとき、関数中に含まれるパラメータの数の指定 (M I N  $\leq$  2)  
         3-      C S T(I)      5 E 1 2.5      関数の定数項 (I = 1 ~ 5)  
 1 2'      1-1 2      C S T(6)      E 1 2.5      関数の定数項 (I = 6), ライン 9 で M P  $\leq$  5 のときは不要。

ライン	カラム	変数名	型	備考
* 溶体のパラメータを既知の定数とするときはライン9で $KNOW = 1$ , ライン12で $MIN = 0$ として CST に既知パラメータ値を入れる。そのとき CST(2i-1) には $H_i$ を, CST(2i) には $S_i$ を入れる。また、溶体のパラメータを化合物のパラメータの関数として指定する場合には、 $MIN \neq 0$ , CST(1) に定数項を入れ、 CST(I ≥ 2) = 0 で、かつ、 ライン12' は不要。				
1 3	1-2	MID	I 2	関数中の項の指定
	3-14	COEF	E 1.2.5	その項の係数

\* 先のライン9で化合物の  $MP = 2$  のときは、  $MIN = 1$  で  $\Delta H_f$  を、  $MIN = 2$  で  $\Delta S_f$  を変数として指定する。

\* ライン13を MIN 回入れる。 ライン12, 13により、 溶体のパラメータ H は、

$$H = CST + COEF(1) * \Delta H_f + COEF(2) * \Delta S_f$$

あるいは、

$$H = CST + COEF(1) * \Delta S_f$$

と指定される。 定比化合物の  $\Delta H_f$ ,  $\Delta S_f$  既知のときは、  $MIN = 0$  として、

$$H = CST$$

と書けるはずである。

1 4	1-2	NEQ	I 2	その相と着目溶体との平衡点として入力する数
-----	-----	-----	-----	-----------------------

\* 次のライン15を NEQ 回くり返す。

1 5	1-12	T	E 1.2.5	平衡点の温度
	13-24	XM	E 1.2.5	着目溶体の組成（元素1の原子分率）
	25-36	XE	E 1.2.5	その相の組成（元素1の原子分率）
1 6	1-12	HF	E 1.2.5	化合物の生成熱 $\Delta H_f$
	13-24	SF	E 1.2.5	同、生成のエントロピー $\Delta S_f$

\*  $\Delta H_f$ ,  $\Delta S_f$  未知のときはでたらめの値を書いておく（ただし、  $\Delta S_f \geq 10000$ ）。

\* NC = 0 (定比化合物考慮しない) のときはライン16は不用。

ライン	カラム	変数名	型	備考
* N C = 1 のときは、ライン 1 6 にライン 1 4, 1 5 を続け、さらにライン 1 7 につなげる。				
1 7	1-8	T C	F 8.3	着目溶体相の溶解度差曲線の臨界点温度 ( K )
	9-20	X C	E 1 2.5	同、組成
* 溶解度差曲線が存在しないか、その情報を扱わない場合は、T C = 0.とする。また、溶解度差曲線は扱うが、臨界点の情報はない場合は、T C = 9 9 9 9 9.とする。				
* ライン 1 7 で臨界点を与えた場合、あるいは、T C = 9 9 9 9 9.とした場合は、ライン 1 4, 1 5 を後に続ける。このとき、X M, X E は曲線上の組成を与える。				
1 8	1-2	M A D	I 2	以上で指定された他の関係をパラメータ間に与えるとき、その条件の数。ただし、等自由エネルギー線を用いる予測の場合には、M A D = 9 9。特になければ 0 とする。
* 以下のライン 1 9 ~ 2 0 をM A D 回与える。ただし、M A D = 9 9 のときは、ライン 1 9 ~ 2 0 は省略して、ライン 2 1 に跳ぶ。				
1 9	1-12	B	E 1 2.5	関係式の等式右辺の定数 b <sub>i</sub>
* ライン 1 9 を 1 つにつき、次のライン 2 0 を独立、未知のパラメータの数だけ反復する。				
2 0	1-	A	6 E 1 2.5	関係式の係数 a <sub>i</sub>
* 関係式中の変数は、まず着目溶体のパラメータ H <sub>i</sub> , S <sub>i</sub> ( i = 1, M C ), 定比化合物の未知パラメータ ΔH <sub>f</sub> , ΔS <sub>f</sub> , その他の溶体の独立未知パラメータの順になっている。例えば、M C = 3 とした場合はライン 2 0 に 6 個、各 H <sub>i</sub> , S <sub>i</sub> , …… の係数を書き込む。次いで、化合物のM P = 1 であれば、ΔH <sub>f</sub> の係数を与える。さらに、最初の溶体のパラメータの係数を順次与える。次に、別の溶体のパラメータの係数を与える。溶体のパラメータは、H <sub>i</sub> , S <sub>i</sub> の順になっている。例えば、条件として、ある組成における着目溶体の混合熱 ΔH <sub>mix</sub> を与える場合は、この溶体の H <sub>i</sub> の係数のみを与え、他の係数は 0. ライン 1 9 にはその混合熱の値を入れる。すなわち、他の溶体の M P = 1, I N D P = 0 と仮定すると、				

ライン	カラム	変数名	型	備考
		$a_1 * H_1 + (a_2 = 0) * S_1 + a_3 * H_2 + (a_4 = 0) * S_2 + a_5 * H_3 + (a_6 = 0) * S_3 + (a_7 = 0) * \Delta H_f + (a_8 = 0) * H + \dots = \Delta H_{mix}$		

のように、係数  $a_i$  を指定し、 $b_i$  には  $\Delta H_{mix}$  を入力する。着目溶体以外の相の間での平衡関係も同様に扱うことができる。

2 1	1-2	N X	I 2	等自由エネルギー関係を扱う溶体の対の数 数
2 2	1-2	I N S	I 2	パラメータ既知の溶体を指定する番号。 ライン 9 での登録順位で指定する。
3-4		I H I G H	I 2	パラメータ既知の相が未知の相より高温 相なら 1, その反対なら -1
5-6		I P	I 2	等自由エネルギー線上の点の数

\*次のライン 2 3 を I P 回与える。

2 3	1-1 2	T G	E 1 2.5	等自由エネルギー線上の温度
	1 3-2 4	X G	E 1 2.5	同, 組成

\* M A D = 9 9 のときは、2 1 ~ 2 3 の後に再びライン 1 8 に戻る。

## 付録 2 入 力 例

例 1 本文に記述してある解析例に対応した入力。

例 2  $\delta$  相を完全な秩序相と仮定し、その室温生成熱を Miedema<sup>(4)</sup> の方法により  $-1300 \text{ cal/g-atom}$  と推定した値を入力した場合。この場合も、結果は例 1 の場合とほぼ等しい。

例 3  $\gamma$  相固溶体の混合熱を  $X_U = 1/3$  で  $-950 \text{ cal/g-atom}$  とした場合。この値は Miedema<sup>(4)</sup> の方法による無秩序合金相についての推定値である。この場合は、1500°C 程度の高温で  $\gamma$  相単相領域中に成分の活量が 1 を越える部分が出現するといった、熱力学的に不合理な結果となる。

例 4 例 1 で求められた  $\gamma$  相のパラメータ、固液平衡関係、等自由エネルギー線推定位置を入力として、液相のパラメータを求める場合の入力の例。

LINE	1	2	3	4	5	6	7
1	BCC GAMMA	U-ZR					
2	2						
3	3/3 COMBINATION FOR GAMMA						
3	ALPHA-U/GAMMA ASSUMED TO EQUATE AT XU=1/3 AT 873K.						
4	U ZR						
5	25 1						
6	0.333333						
7	1100. 673.	2					
8	3 3 1						
9	ALPHA-U 1 1 0						
	BETA-U 1 1 0						
	ALPHA-ZR 1 1 0						
9	DELTA 2 0 0						
10	L-AU						
	L-BU						
	L-ZR						
10	HF SF						
11	1804. 1.799						
	941. 0.83						
	1137. 1.09						
	941. 0.83						
	1804. 1.799						
	941. 0.83						
	1804. 1.799						
11	941. 0.83						
12	2 9580.4						
13	1 1.506						
13	2 -1164.2						
14	2						
15	935. 0.4	0.9945					
15	873. 0.333333	0.995					
12	2 8294.						
13	1 0.74879						
13	2 -578.85						
14	1						
15	966. 0.576	0.9894					
12	2 9730.3						
13	1 3.0241						
13	2 -2658.2						
14	1						
15	879. 0.22	0.004					
16	99999999. 99999999.						
14	1						
15	890. 0.333333	0.333333					
17	995. 0.7						
14	1						
15	966. 0.576	0.89					
18	0						

Fig.A 1 入力例-1。

	1	2	3	4	5	6	7
*	BCC GAMMA	U-ZR					
*	3						
	3/3 COMBINATION FOR	GAMMA					
	ALPHA-U/GAMMA ASSUMED TO EQUATE AT XU=1/3 AT 873K.						
*	HF OF DELTA IS ASSUMED: -1300 CAL/G-ATOM						
	U ZR						
	25 1						
	0.333333						
	1100. 673.	2					
	3 3 1						
	ALPHA-U 1 1 0						
	BETA-U 1 1 0						
	ALPHA-ZR 1 1 0						
*	DELTA 1 0 0						
	L-AU						
	L-BU						
	L-ZR						
*	SF						
	1804. 1.799						
	941. 0.83						
	1137. 1.09						
	941. 0.83						
	1804. 1.799						
	941. 0.83						
	1804. 1.799						
	941. 0.83						
*	1 7622.61						
*	1 -1164.2						
	2						
	935. 0.4		0.9945				
	873. 0.333333		0.995				
*	1 7320.6						
*	1 -578.85						
	1						
	966. 0.576		0.9894				
*	1 5799.0						
*	1 -2658.2						
	1						
	879. 0.22		0.004				
*	-1300. 99999999.						
	1						
	890. 0.333333		0.333333				
	995. 0.7						
	1						
	966. 0.576		0.89				
	0						

Fig.A 2 入力例-2。例-1と異なる箇処に\*印を付けた。

1	2	3	4	5	6	7
BCC GAMMA	U-ZR					
* 3						
3/3 COMBINATION FOR GAMMA						
ALPHA-U/GAMMA ASSUMED TO EQUATE AT XU=1/3 AT 873K.						
* ENTHALPY OF MIXING AT XU=1/3 ASSUMED -950CAL/G-ATOM.						
U ZR						
25 1						
0.333333						
1100. 673.		2				
3 3 1						
ALPHA-U 1 1 0						
BETA-U 1 1 0						
ALPHA-ZR 1 1 0						
DELTA 2 0 0						
L-AU						
L-BU						
L-ZR						
HF SF						
1804. 1.799						
941. 0.83						
1137. 1.09						
941. 0.83						
1804. 1.799						
941. 0.83						
1804. 1.799						
941. 0.83						
2 9580.4						
1 1.506						
2 -1164.2						
2						
935. 0.4	0.9945					
873. 0.333333	0.995					
2 8294.						
1 0.74879						
2 -576.85						
1						
966. 0.576	0.9894					
2 9730.3						
1 3.0241						
2 -2656.2						
1						
879. 0.22	0.004					
99999999. 99999999.						
1						
890. 0.333333	0.333333					
995. 0.7						
1						
966. 0.576	0.89					
1						
-950.						
* 0.222222	0.	0.0740741	0.	0.0246914	0.	
* 0.	0.					

Fig.A 3 入力例-3。例-1と異なる箇所に\*印を付けた。

	1	2	3	4	5	6	7
1	LIQ						
2	2						
3	2/2 COMBINATION FOR LIQ FITTED AGAINST 3/3 BCC.						
3	HEAT OF FUSION OF ZR FROM LAMOREAUX.						
4	U ZR						
5	50 0						
7	1573. 200.	3					
8	2 1 0						
9	BCC 6 1 1						
10	H1B S1B H2B S2B H3B S3B						
11	2036. 1.45						
11	3500. 1.6447						
12	011036. 8.0096	-1668.3	-0.32032	16395.			
12	16.399						
14	4						
15	1448. .965	.9					
	1488. .935	.805					
	1623. 0.81	0.59					
15	1698. .73	.5					
17	0.						
18	99						
21	1						
22	1-1 7						
23	1773. 0.5424						
	1833. 0.43677						
	1873. 0.37975						
	1933. 0.298						
	1973. 0.234875						
	2033. 0.1315						
23	2073. 0.05575						
18	0						

Fig.A 4 入力例-4。

### 付録 3 出 力 例

本文記述に対応した(付録2)入力例1の場合の出力を示す。

- p. 1~2 入力データ
- p. 3 平衡関係ならびに外部拘束条件から得られる一連の方程式の係数行列。ここでは、  
13行8列。
- p. 4
  - 1 解として得られたパラメータ。初めに着目溶体のパラメータ、次にその他の相のパラメータが出力される。後者の表示は、入力(ライン10)の指定に従う。
  - 2 方程式の定数項。配列は3ページの方程式係数行列に対応する。左側が入力データから得られた値、右側が解パラメータを代入して得られる値。フィッティングの程度を見ることができる。
- p. 5 解パラメータから計算される、着目溶体の混合熱、混合の剰余エントロピー、理想溶体のエントロピー。
- p. 6~7 入力で指定した温度、組成における着目溶体の熱力学的性質。すなわち、混合熱、混合のエントロピー、混合の自由エネルギー $\Delta G_{mix}$ 、Uの活量、Zrの活量。

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BCC GAMMA U- PHASE  
IN U - ZR SYSTEM

3/3 COMBINATION FOR GAMMA

ALPHA-U/GAMMA ASSUMED TO EQUATE AT XU=1/3 AT 873K.

PHASE=ALPHA-U  
PARAMETER: L-AUPHASE=BETA-U  
PARAMETER: L-BUPHASE=ALPHA-ZR  
PARAMETER: L-ZRPHASE=DELTA  
PARAMETER: HF SFENTHALPY AND ENTROPY OF TRANSFORMATION OF ELEMENT FROM ALPHA-U  
TO THE MAIN PHASE  
ELEMENT HT(CAL/G-ATOM) ST(CAL/G-ATOM/K)

1	1804.000	1.799
2	941.000	0.830

ENTHALPY AND ENTROPY OF TRANSFORMATION OF ELEMENT FROM BETA-U  
TO THE MAIN PHASE  
ELEMENT HT(CAL/G-ATOM) ST(CAL/G-ATOM/K)

1	1137.000	1.090
2	941.000	0.830

ENTHALPY AND ENTROPY OF TRANSFORMATION OF ELEMENT FROM ALPHA-ZR  
TO THE MAIN PHASE  
ELEMENT HT(CAL/G-ATOM) ST(CAL/G-ATOM/K)

1	1804.000	1.799
2	941.000	0.830

ENTHALPY AND ENTROPY OF TRANSFORMATION OF ELEMENT FROM DELTA  
TO THE MAIN PHASE  
ELEMENT HT(CAL/G-ATOM) ST(CAL/G-ATOM/K)

1	1804.000	1.799
2	941.000	0.830

PHASE(ALPHA-U)      L-AU = 9580.4  
                       + HF \* ( 1.5060 )  
                       + SF \* ( -1164.2 )

EQUILIBRIUM WITH THE MAIN PHASE  
   T(K)           XM(1)           XE(1)  
   935.000       0.40000       0.99450  
   873.000       0.33333       0.99500

PHASE(BETA-U)      L-BU = 8294.0  
                       + HF \* ( 0.74879 )  
                       + SF \* ( -578.85 )

EQUILIBRIUM WITH THE MAIN PHASE  
   T(K)           XM(1)           XE(1)  
   966.000       0.57600       0.98940

PHASE(ALPHA-ZR)      L-ZR = 9730.3  
                       + HF \* ( 3.0241 )  
                       + SF \* ( -2658.2 )

EQUILIBRIUM WITH THE MAIN PHASE  
   T(K)           XM(1)           XE(1)  
   879.000       0.22000       0.40000D-02

EQUILIBRIUM OF COMPOUND DELTA      WITH THE MAIN PHASE  
   T(K)           XM(1)           XE(1)  
   890.000       0.33333       0.33333

CRITICAL POINT OF THE MAIN PHASE:  
   TC= 995.000 K    X= 0.70000D+00

MISCIBILITY GAP IN THE MAIN PHASE  
   T(K)           XM-1           XM-2  
   966.000       0.57600       0.89000

## COEFFICIENT

1	1	0.3600000D+00	2	-0.3366000D+03	3	-0.2160000D+00
	4	0.2019600D+03	5	-0.1008000D+00	6	0.9424800D+02
	7	-0.4555650D-04	8	0.3521705D-01		
2	1	0.1600000D+00	2	-0.1496000D+03	3	0.2240000D+00
	4	-0.2094400D+03	5	0.8320000D-01	6	-0.7779200D+02
	7	-0.1489480D+01	8	0.1151429D+04		
3	1	0.4444449D+00	2	-0.3880004D+03	3	-0.1481477D+00
	4	0.1293329D+03	5	-0.1481483D+00	6	0.1293335D+03
	7	-0.3765000D-04	8	0.2910500D-01		
4	1	0.1111109D+00	2	-0.9699981D+02	3	0.1851850D+00
	4	-0.1616665D+03	5	0.1111112D+00	6	-0.9700006D+02
	7	-0.1490978D+01	8	0.1152587D+04		
	7	-0.1490978D+01	8	0.1152587D+04		
5	1	0.1797760D+00	2	-0.1736636D+03	3	-0.2344279D+00
	4	0.2264574D+03	5	0.6711254D-01	6	-0.6483071D+02
	7	-0.8413404D-04	8	0.6503959D-01		
6	1	0.3317760D+00	2	-0.3204956D+03	3	0.2309161D+00
	4	-0.2230649D+03	5	-0.7786385D-01	6	0.7521646D+02
	7	-0.7329998D+00	8	0.5666434D+03		
7	1	0.6084000D+00	2	-0.5347636D+03	3	0.7300800D-01
	4	-0.6417403D+02	5	-0.1090253D+00	6	0.9583322D+02
	7	-0.2999956D+01	8	0.2636977D+04		
8	1	0.4840000D-01	2	-0.4254360D+02	3	0.1026080D+00
	4	-0.9019243D+02	5	0.9974272D-01	6	-0.8767385D+02
	7	-0.4838560D-04	8	0.4253120D-01		
	7	-0.4838560D-04	8	0.4253120D-01		
9	1	0.2222221D+00	2	-0.1977777D+03	3	0.7407419D-01
	4	-0.6592602D+02	5	0.2469144D-01	6	-0.2197539D+02
	7	-0.1000000D+01	8	0.8900000D+03		
10	1	-0.2000000D+01	2	0.1990000D+04	3	0.2400000D+01
	4	-0.2388000D+04	5	0.8000000D-01	6	-0.7960000D+02
	7	0.0	8	0.0		
11	1	0.0	2	0.0	3	0.1200000D+02
	4	-0.1194000D+05	5	-0.1920000D+02	6	0.1910400D+05
	7	0.0	8	0.0		
12	1	0.1676760D+00	2	-0.1619750D+03	3	-0.2034519D+00
	4	0.1965345D+03	5	0.2615162D-01	6	-0.2526246D+02
	7	0.0	8	0.0		
13	1	-0.4603240D+00	2	0.4446730D+03	3	0.6744921D+00
	4	-0.6515594D+03	5	-0.2879288D+00	6	0.2781392D+03
	7	0.0	8	0.0		

SOLUTION (FIRST 6 UNKNOWN)  
 INTERACTION PARAMETERS

- 1) H(1)= 11036.
- 2) S(1)= 8.0096
- 3) H(2)= -1688.3
- 4) S(2)=-0.32033
- 5) H(3)= 16395.
- 6) S(3)= 16.399

EXTRA PARAMETERS  
 N-TH UNKNOWN

- |      |          |    |
|------|----------|----|
| ( 7) | -944.63  | HF |
| ( 8) | -0.95053 | SF |

	INPUT CONSTANT	CALC. CONSTANT
1	1570.	1470.
2	597.4	657.3
3	1663.	1698.
4	785.3	732.2
5	954.8	953.5
6	902.9	886.9
7	2434.	2440.
8	215.5	246.5
9	922.6	907.5
10	-9410.	-9414.
11	-0.1792D+05	-0.1792D+05
12	834.8	848.2
13	-2589.	-2608.

====>  
 THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BCC GAMMA U PHASE  
 IN U - ZR SYSTEM

3/3 COMBINATION FOR GAMMA

ALPHA-U/GAMMA ASSUMED TO EQUATE AT XU=1/3 AT 873K.

X(U)	H-MIX CAL/G-ATOM	S-MIX-EX CAL/G-ATOM*K	S-MIX-IDEAL CAL/G-ATOM*K
0.001	25.66	0.2400D-01	0.1570D-01
0.005	126.5	0.1182	0.6252D-01
0.010	248.8	0.2321	0.1112
0.040	897.0	0.8293	0.3335
0.080	1559.	1.421	0.5536
0.120	2030.	1.820	0.7287
0.160	2348.	2.066	0.8732
0.200	2548.	2.195	0.9938
0.240	2662.	2.239	1.094
0.280	2715.	2.226	1.178
0.320	2732.	2.180	1.245
0.360	2730.	2.121	1.298
0.400	2725.	2.064	1.337
0.440	2728.	2.022	1.362
0.480	2744.	2.003	1.375
0.520	2778.	2.009	1.375
0.560	2827.	2.041	1.362
0.600	2887.	2.095	1.337
0.640	2948.	2.162	1.298
0.680	2996.	2.230	1.245
0.720	3015.	2.283	1.178
0.760	2982.	2.300	1.094
0.800	2872.	2.257	0.9938
0.840	2656.	2.125	0.8732
0.880	2301.	1.872	0.7287
0.920	1768.	1.461	0.5536
0.960	1016.	0.8519	0.3335
0.990	281.5	0.2383	0.1112
0.995	143.2	0.1214	0.6252D-01
0.999	29.02	0.2464D-01	0.1570D-01
0.333	2732.	2.161	1.264

## 3/3 COMBINATION FOR GAMMA

ALPHA-U/GAMMA ASSUMED TO EQUATE AT XU=1/3 AT 873K.

T=1100.000K

X(U)	H-MIX CAL/G-ATOM	S-MIX CAL/G-ATOM*K	G-MIX CAL/G-ATOM	A(U)	A(ZR)
0.001	25.66	0.3970D-01	-18.02	0.7144D-03	0.9990
0.005	126.5	0.1808	-72.29	0.3703D-02	0.9949
0.010	248.8	0.3433	-128.9	0.7738D-02	0.9896
0.040	897.0	1.163	-382.1	0.3923D-01	0.9539
0.080	1559.	1.975	-613.2	0.1009	0.8997
0.120	2030.	2.549	-774.1	0.1824	0.8431
0.160	2348.	2.940	-885.6	0.2771	0.7881
0.200	2548.	3.189	-960.0	0.3761	0.7372
0.240	2662.	3.334	-1006.	0.4708	0.6922
0.280	2715.	3.404	-1029.	0.5543	0.6538
0.320	2732.	3.425	-1036.	0.6226	0.6222
0.360	2730.	3.419	-1031.	0.6744	0.5972
0.400	2725.	3.401	-1016.	0.7107	0.5784
0.440	2728.	3.385	-995.4	0.7340	0.5652
0.480	2744.	3.378	-970.9	0.7475	0.5565
0.520	2778.	3.384	-944.3	0.7545	0.5514
0.560	2827.	3.403	-916.4	0.7580	0.5484
0.600	2887.	3.432	-887.7	0.7607	0.5457
0.640	2948.	3.460	-858.1	0.7648	0.5410
0.680	2996.	3.475	-826.8	0.7718	0.5314
0.720	3015.	3.461	-792.3	0.7829	0.5137
0.760	2982.	3.395	-752.3	0.7992	0.4843
0.800	2872.	3.251	-703.5	0.8210	0.4399
0.840	2656.	2.998	-641.5	0.8485	0.3780
0.880	2301.	2.601	-559.6	0.8814	0.2985
0.920	1768.	2.015	-448.0	0.9188	0.2040
0.960	1016.	1.185	-287.7	0.9592	0.1011
0.990	281.5	0.3495	-103.0	0.9899	0.2446D-01
0.995	143.2	0.1839	-59.13	0.9950	0.1213D-01
0.999	29.02	0.4034D-01	-15.35	0.9990	0.2410D-02
0.333	2732.	3.425	-1035.	0.6417	0.6132

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BCC (GAMMA U PHASE)  
IN U - ZR SYSTEM

3/3 COMBINATION FOR GAMMA

ALPHA-U/GAMMA ASSUMED TO EQUATE AT XU=1/3 AT 873K.

T=1773.000K

X(U)	H-MIX CAL/G-ATOM	S-MIX CAL/G-ATOM*K	G-MIX CAL/G-ATOM	A(U)	A(ZR)
0.001	25.66	0.3970D-01	-44.74	0.8406D-05	0.9990
0.005	126.5	0.1808	-193.9	0.4914D-04	0.9945
0.010	248.8	0.3433	-360.0	0.1189D-03	0.9881
0.040	897.0	1.163	-1165.	0.1341D-02	0.9334
0.080	1559.	1.975	-1942.	0.8221D-02	0.8335
0.120	2030.	2.549	-2490.	0.2908D-01	0.7254
0.160	2348.	2.940	-2864.	0.7305D-01	0.6251
0.200	2548.	3.189	-3106.	0.1424	0.5403
0.240	2662.	3.334	-3249.	0.2282	0.4735
0.280	2715.	3.404	-3320.	0.3133	0.4239
0.320	2732.	3.425	-3341.	0.3820	0.3896
0.360	2730.	3.419	-3331.	0.4260	0.3685
0.400	2725.	3.401	-3305.	0.4457	0.3586
0.440	2728.	3.385	-3273.	0.4472	0.3578
0.480	2744.	3.378	-3244.	0.4384	0.3640
0.520	2778.	3.384	-3222.	0.4265	0.3742
0.560	2827.	3.403	-3207.	0.4169	0.3843
0.600	2887.	3.432	-3197.	0.4135	0.3885
0.640	2948.	3.460	-3187.	0.4191	0.3798
0.680	2996.	3.475	-3166.	0.4358	0.3518
0.720	3015.	3.461	-3121.	0.4656	0.3012
0.760	2982.	3.395	-3037.	0.5103	0.2316
0.800	2872.	3.251	-2891.	0.5715	0.1545
0.840	2656.	2.998	-2659.	0.6496	0.8586D-01
0.880	2301.	2.601	-2310.	0.7424	0.3757D-01
0.920	1768.	2.015	-1804.	0.8427	0.1186D-01
0.960	1016.	1.185	-1085.	0.9361	0.2195D-02
0.990	281.5	0.3495	-338.2	0.9883	0.2164D-03
0.995	143.2	0.1839	-182.9	0.9946	0.9112D-04
0.999	29.02	0.4034D-01	-42.50	0.9990	0.1582D-04
0.333	2732.	3.425	-3341.	0.3996	0.3812

#### 付録4 プログラム・リスト

以下には、"TOHSG" のプログラム・リストを載せる。なお、ハウスホルダー変換による実行列のチャビシェフ解とその反復改良には、FACOM/SSL-II科学用サブルーティンのDLAXL および DLAXLR を用いている。

サブルーティン C O I Nにおいて、入力した平衡関係から係数行列および定数ベクトルを作成し、さらにサブルーティン L Q M X でその他の外的拘束条件(本文3章d～g)からの係数行列・定数ベクトルを付加して、DLAXL/DLAXLR に引渡すようになっている。また、サブルーティン C E G C は等自由エネルギー関係(3章b')を扱うものであり、同じく係数行列・定数ベクトルを等自由エネルギー関係に基づいて作成する。メイン・ルーティンにおいて、L Q M X から受けた解パラメータを用いて、指定された温度・組成における合金の熱力学的性質を算出する。

```

C ***** PROGRAM TOHSG *****
C TO CALCULATE ENTHALPY, ENTROPY, FREE ENERGY OF MIXING AND
C ACTIVITIES OF BINARY ALLOYS.
C PROGRAM IS COUPLED WITH SSL-II SUBROUTINE 'DLQMX' TO ESTIMATE
C INTERACTION PARAMETERS OF REDLICH-KISTER EQUATIONS.
C
C TORU OGAWA, JAERI, MAY 1988.
C
C NOTE: INTERACTION PARAMETERS TO BE ADJUSTED SHOULD BE LESS
C THAN 3/3 COMBINATION.
C
C UNIT: R=1.986 CAL/MOL
C
C
000001 IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
000002 COMMON /HG/C(50),IC,NPM
000003 DIMENSION Y(1000),X(200),TITLE(3),COMT(10,15)
000004 DATA R/1.986D0/
000005 500 FORMAT(2I3)
000006 501 FORMAT(2F10.3,I2)
000007 510 FORMAT(15A4)
000008 599 FORMAT(30I2)
000009 620 FORMAT(1H1,2X,'THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ',3A4,' PHASE',/,110X,' IN ',A4,' - ',A4,' SYSTEM')
000010 625 FORMAT(1H0,4X,15A4)
000011 651 FORMAT(F7.3,3X,3(G11.4,2X))
000012 653 FORMAT(11X,'CAL/G-ATOM',2X,'CAL/G-ATOM*K',2X,'CAL/G-ATOM*K')
000013 656 FORMAT(1H0,2X,'CONDITION CODE OF LAXLR =',I6)
000014 680 FORMAT(1H0,1X,'X(',A4,')',2X,'H-MIX',7X,'S-MIX-EX',6X,1'S-MIX-IDEAL')
C
000015 READ(5,510) (TITLE(I),I=1,3)
000016 READ(5,599) NCOM
000017 DO 60 I=1,NCOM
000018 60 READ(5,510) (COMT(I,J),J=1,15)
000019 READ(5,510) E1,E2
000020 READ(5,500) NS,NXS
000021 MX=NS+NXS+5
000022 DO 69 I=1,NXS
000023 69 READ(5,501) X(NS+5+I)
000024 READ(5,501) TO,TD,MT
000025 WRITE(6,620) (TITLE(I),I=1,3),E1,E2
000026 DO 61 I=1,NCOM
000027 61 WRITE(6,625) (COMT(I,J),J=1,15)
C
C
000028 CALL COIN
000029 CALL LQMX
C
C
000030 IF(IC.EQ.0) GO TO 98
000031 WRITE(6,656) IC
000032 GO TO 99
000033 98 IF(NPM.EQ.3) GO TO 981
000034 IF(NPM.EQ.2) GO TO 982
000035 C(3)=0.
000036 C(4)=0.
000037 982 C(5)=0.
000038 C(6)=0.
000039 981 DS=1.D0/DFLOAT(NS)

```

```

000040      DO 10 I=1,NS
000041      10 X(I+3)=DS*DFLOAT(I)
000042      X(1)=1.D-3
000043      X(2)=5.D-3
000044      X(3)=1.D-2
000045      X(NS+3)=0.99
000046      X(NS+4)=0.995
000047      X(NS+5)=0.999
000048      DO 20 I=1,MX
000049      XX=X(I)
000050      XS=1.-XX
000051      YX=XX*(1.-XX)
000052      X2=1.-2.*XX
000053      Y(I)=YX*C(1)+YX*X2*C(3)+YX*X2*X2*C(5)
000054      Y(I+MX)=YX*C(2)+YX*X2*C(4)+YX*X2*X2*C(6)
000055      Y(I+MX*5)=-R*(XX*DLOG(XX)+XS*DLOG(XS))
000056      20 CONTINUE
000057      WRITF(6,620) (TTTF(I),I=1,3),E1,F2
000058      DO 62 I=1,NCOM
000059      62 WRITE(6,625) (COMT(I,J),J=1,15)
000060      WRITE(6,680) E1
000061      WRITE(6,653)
000062      DO 33 I=1,MX
000063      33 WRITE(6,651) X(I),Y(I),Y(I+MX),Y(I+MX*5)
000064      DO 21 J=1,MT
000065      T=T0+TD*DFLOAT(J-1)
000066      DO 29 I=1,MX
000067      XX=X(I)
000068      XD=XX*XX
000069      XS=1.-XX
000070      XR=XS*XS
000071      YX=XX*(1.-XX)
000072      X2=1.-2.*XX
000073      IF(J.GT.1) GO TO 77
000074      Y(I+MX*5)=Y(I+MX*5)+Y(I+MX)
000075      77 Y(I+MX*2)=Y(I)-Y(I+MX*5)*T
000076      G1=XR*(C(1)-C(2)*T)+XR*(1.D0-4.D0*XX)*(C(3)-C(4)*T)+  
1XR*X2*(1.D0-6.D0*XX)*(C(5)-C(6)*T)
000077      Y(I+MX*3)=DEXP(G1/(R*T))*XX
000078      G2=XD*(C(1)-C(2)*T)+XD*(3.-4.*XX)*(C(3)-C(4)*T)+  
1XD*X2*(5.-6.*XX)*(C(5)-C(6)*T)
000079      Y(I+MX*4)=DEXP(G2/(R*T))*XS
000080      29 CONTINUE
000081      WRITE(6,620) (TITLE(I),I=1,3),E1,E2
000082      DO 63 I=1,NCOM
000083      63 WRITE(6,625) (COMT(I,L),L=1,15)
000084      WRITE(6,660) T
000085      WRITE(6,600) E1,E1,E2
000086      WRITE(6,633)
000087      DO 30 I=1,MX
000088      30 WRITE(6,601) X(I),Y(I),Y(I+MX*5),Y(I+MX*2),Y(I+MX*3),Y(I+MX*4)
000089      21 CONTINUE
000090      99 STOP
C
000091      600 FORMAT(1H0,1X,'X(',A4,')',2X,'H-MIX',7X,'S-MIX',9X,'G-MIX',  
18X,'A(',A4,')',6X,'A(',A4,')')
000092      601 FORMAT(F7.3,3X,5(G11.4,2X))
000093      633 FORMAT(11X,'CAL/G-ATOM',2X,'CAL/G-ATOM*K',2X,'CAL/G-ATOM')
000094      660 FORMAT(1H0,3X,'T=',F8.3,'K')
000095      FND

```

```

000001      SUBROUTINE COIN
C
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
000003      CHARACTER PNM*4,PRN*4,PI*8
000004      COMMON /COI/A(50,50),B(50),IG,JR,MC
000005      COMMON /CON/PNM(100)
000006      COMMON /CEG/HT(10,2),ST(10,2),CST(10,6)
000007      DIMENSION PI(10,2),
*PRN(10,10),COEF(10),AH(5),
*MID2(10),INDP(10),KNOW(10),MP(10)
000008      DATA R/1.986D0/
C
000009      500 FORMAT(30I2)
000010      501 FORMAT(8F8.3)
000011      502 FORMAT(5E12.5)
000012      503 FORMAT(16A4)
000013      504 FORMAT(2A4,9I2)
000014      510 FORMAT(I2,E12.5)
000015      511 FORMAT(I2,5E12.5)
000016      520 FORMAT(F8.3,E12.5)
C
C INPUT: NAMES OF AUXILIARY PHASES AND PARAMETERS.
C SOLUTIONS FIRST, THEN COMPOUNDS.
C
000017      READ(5,500) MC,NS,NC
000018      NT=NS+NC
000019      DO 10 I=1,NT
000020      READ(5,504) (PI(I,J),J=1,2),MP(I),INDP(I),KNOW(I)
10    CONTINUE
000022      DO 11 I=1,NT
000023      11 READ(5,503) (PRN(I,J),J=1,MP(I))
000024      DO 12 I=1,NT
000025      12 WRITE(6,600) (PI(I,J),J=1,2),(PRN(I,J),J=1,MP(I))
000026      MPRN=0
000027      DO 19 I=NS+1,NT
000028      DO 18 J=1,MP(I)
000029      MPRN=MPRN+1
000030      PNM(MPRN)=PRN(I,J)
000031      18 CONTINUE
000032      19 CONTINUE
000033      DO 17 I=1,NS
000034      DO 16 J=1,MP(I)
000035      MPRN=MPRN+1
000036      PNM(MPRN)=PRN(I,J)
000037      16 CONTINUE
000038      17 CONTINUE
C
000039      DO 14 I=1,NT
000040      WRITE(6,601) (PI(I,J),J=1,2)
000041      DO 15 J=1,2
000042      READ(5,501) HT(I,J),ST(I,J)
000043      WRITE(6,602) J,HT(I,J),ST(I,J)
15    CONTINUE
14    CONTINUE
C
C INPUT: PHASE BOUNDARY OF THE MAIN PHASE WITH THE AUXILIARY
C SOLUTION PHASE
C
000046      IG=0
000047      GO TO (100,101),NC+1

```

```

000048 100 JR=2*MC
000049 GO TO 102
000050 101 GO TO (100,104,105),MP(NS+NC)+1
000051 104 JR=2*MC+1
000052 GO TO 102
000053 105 JR=2*MC+2
000054 102 DO 200 I=1,NS
000055 IF(INDP(I).NE.1) GO TO 29
000056 DO 20 J=1,6
000057 20 CST(I,J)=0.
000058 READ(5,511) MIN,(CST(I,K),K=1,5)
000059 IF(MP(I).LE.5) GO TO 21
000060 READ(5,502) CST(I,6)

C
C KNOW=1 AND MIN=0, THEN
C CST IS THE PARAMETER VALUE FOR THE KNOWN PARAMETER.
C

000061 21 DO 22 K=1,MIN
000062 READ(5,510) MID2(K),COEF(K)
000063 22 CONTINUE
000064 WRITE(6,610) (PI(I,K),K=1,2),PRN(I,1),CST(I,1)
000065 IF(KNOW(I).EQ.1.AND.MP(I).GT.1) GO TO 28
000066 IF(KNOW(I).EQ.1.AND.MP(I).EQ.1) GO TO 27
000067 DO 24 K=1,MIN
000068 24 WRITE(6,611) PRN(NS+NC,MID2(K)),COEF(K)
000069 GO TO 27
000070 28 DO 23 J=2,MP(I)
000071 WRITE(6,614) PRN(I,J),CST(I,J)
000072 23 CONTINUE
000073 GO TO 27
000074 29 WRITE(6,618) (PI(I,K),K=1,2)

C
000075 27 READ(5,500) NEQ
000076 WRITE(6,612)

C
000077 DO 30 J=1,NEQ
000078 READ(5,502) T,XM,XE
000079 WRITE(6,613) T,XM,XE
000080 CSTA=CST(I,1)-CST(I,2)*T+(CST(I,3)-CST(I,4)*T)*(1.-4.*XE)+  

1(CST(I,5)-CST(I,6)*T)*(1.-2.*XE)*(1.-6.*XE)
000081 CSTB=CST(I,1)-CST(I,2)*T+(CST(I,3)-CST(I,4)*T)*(3.-4.*XE)+  

1(CST(I,5)-CST(I,6)*T)*(1.-2.*XE)*(5.-6.*XE)
000082 DO 33 IGC=1,2
000083 IGC=IGC+1
000084 CALL_GPAR(XM,MC,AH,IGC)
000085 DO 35 K=1,MC
000086 A(IG,2*K-1)=AH(K)
000087 A(IG,2*K)=-AH(K)*T
000088 GO TO (301,302),IGC
000089 301 B(IG)=R*T*(DLOG(XE)-DLOG(XM))-HT(I,1)+ST(I,1)*T
000090 GO TO 35
000091 302 B(IG)=R*T*(DLOG(1.DO-XE)-DLOG(1.DO-XM))-HT(I,2)+ST(I,2)*T
000092 35 CONTINUE
000093 33 CONTINUE
000094 IGC=IGC-2
000095 GO TO (31,32),INDP(I)+1
000096 31 DO 34 IGC=1,2
000097 IGC=IGC+1
000098 SARI=DFLOAT(MP(I))/2.
000099 MMM=IDNINT(SARI)

```

```

000100      CALL GPAR(XE,MMM,AH,IGC)
000101      DO 38 K=1,MP(I)
000102      A(IG,JR+2*K-1)=-AH(K)
000103      38 CONTINUE
000104      SI=DINT(SARI)
000105      ISI=IDINT(SI)
000106      DO 37 K=1,ISI
000107      A(IG,JR+2*K)=AH(K)*T
000108      37 CONTINUE
000109      34 CONTINUE
000110      GO TO 30
C
000111      32 DO 36 IGC=1,2
000112      IG=IG+1
000113      CALL DPAR(XE,AH,COEF,MIN,IGC)
000114      DO 39 K=1,MIN
000115      JR=2*MC+MID2(K)
000116      39 A(IG,JR)=-AH(K)
000117      GO TO (45,46),IGC
000118      45 B(IG)=B(IG)+CSTA*(1.-XE)*(1.-XE)
000119      GO TO 36
000120      46 B(IG)=B(IG)+CSTB*XE*XE
000121      36 CONTINUE
C
000122      30 CONTINUE
000123      IF(INDP(I).EQ.0) JR=JR+MP(I)
000124      200 CONTINUE
C
C   PHASE BOUNDARY OF THE MAIN PHASE WITH THE COMPOUND.
C
000125      IF(NC.EQ.0) GO TO 81
000126      READ(5,502) HF,SF
C
C   *SF.GE.10000. WHEN UNKNOWN.
C
000127      READ(5,510) NEQ
000128      WRITE(6,630) PI(NS+1,J),J=1,2
000129      DO 50 J=1,NEQ
000130      READ(5,502) T,XM,XE
000131      WRITE(6,613) T,XM,XE
000132      IG=IG+1
000133      DO 55 K=1,MC*2
000134      55 A(IG,K)=0.
000135      DO 51 IGC=1,2
000136      CALL GPAR(XM,MC,AH,IGC)
000137      DO 52 K=1,MC
000138      GO TO (53,54),IGC
000139      53 A(IG,2*K-1)=A(IG,2*K-1)+AH(K)*XE
000140      A(IG,2*K)=A(IG,2*K)-AH(K)*T*XE
000141      GO TO 52
000142      54 A(IG,2*K-1)=A(IG,2*K-1)+AH(K)*(1.-XE)
000143      A(IG,2*K)=A(IG,2*K)-AH(K)*T*(1.-XE)
000144      52 CONTINUE
000145      51 CONTINUE
000146      B(IG)=(-R*T*DLOG(XM)-HT(I,1)+ST(I,1)*T)*XE+
1(-R*T*DLOG(1.00-XM)-HT(I,2)+ST(I,2)*T)*(1.-XE)
000147      GO TO (60,61,62),MP(NS+NC)+1
000148      62 A(IG,2*MC+1)=-1.
000149      A(IG,2*MC+2)=T
000150      GO TO 50

```

```

000151    61 IF(SF.GE.10000.) GO TO 65
000152      A(IG,2*MC+1)=-1.
000153      B(IG)=B(IG)-T*SF
000154      GO TO 50
000155    65 A(IG,2*MC+1)=T
000156      B(IG)= B(IG)+HF
000157      GO TO 50
000158    60 B(IG)=B(IG)+HF-T*SF
000159    50 CONTINUE
000160      IF(MP(NS+NC).EQ.2) GO TO 81
000161      IF(MP(NS+NC).EQ.1) GO TO 80
000162      WRITE(6,631) HF,SF
000163      GO TO 81
000164    80 IF(SF.GE.10000.) GO TO 86
000165      WRITE(6,639) SF
000166      GO TO 81
000167    86 WRITE(6,632) HF
C
C INPUT: CRITICAL POINT AND REGION OF DEMIXING
C
000168    81 READ(5,520) TC,XC
C
C TC=0. WHEN THERE IS NO MISCIBILITY GAP OR NO INFORMATION
C REGARDING MISCIBILITY GAP.
C TC=99999. (FIVE-NINE) WHEN CRITICAL POINT IS UNKNOWN, BUT
C SOME INFORMATION ABOUT MISCIBILITY GAP.
C
000169    IF(TC.EQ.0.) GO TO 1000
000170    IF(TC.EQ.99999.) GO TO 78
000171    WRITE(6,620)TC,XC
000172    IG=IG+1
000173    DO 70 I=1,MC*2
000174      A(IG,I)=0.
000175      A(IG+1,I)=0.
000176    70 CONTINUE
000177      A(IG,1)=A(IG,1)-2.
000178      A(IG,2)=-A(IG,1)*TC
000179      B(IG)=-R*TC/XC/(1.-XC)
000180      IF(MC.EQ.1) GO TO 1000
000181      A(IG,3)=A(IG,3)-6.*(1.-2.*XC)
000182      A(IG,4)=-A(IG,3)*TC
000183      A(IG+1,3)= A(IG+1,3)+12.
000184      A(IG+1,4)=-A(IG+1,3)*TC
000185      B(IG+1)=(1.-2.*XC)*R*TC/(XC*XC)
000186      B(IG+1)=B(IG+1)/((1.-XC)*(1.-XC))
000187      IF(MC.EQ.2) GO TO 79
000188      A(IG,5)=A(IG,5)-2.D0*(24.*XC*XC-24.*XC+5.)
000189      A(IG,6)=-A(IG,5)*TC
000190      A(IG+1,5)=A(IG+1,5)+48.*(1.-2.*XC)
000191      A(IG+1,6)=-A(IG+1,5)*TC
000192    79 IG=IG+1
C
000193    78 READ(5,500) NEQ
000194      WRITE(6,635)
000195      DO 90 J=1,NEQ
000196      READ(5,502) T,XM,XE
000197      WRITE(6,613) T,XM,XE
000198      DO 91 IGC=1,2
000199      IG=IG+1
000200      GO TO (96,97),IGC

```

```

000201    96 B(IG)=R*T*(DLOG(XE)-DLOG(XM))
000202    GO TO 98
000203    97 B(IG)=R*T*(DLOG(1.-XE)-DLOG(1.-XM))
000204    98 CALL GPAR(XM,MC,AH,IGC)
000205    DO 93 K=1,MC
000206      A(IG,2*K-1)=AH(K)
000207    93 CONTINUE
000208    CALL GPAR(XE,MC,AH,IGC)
000209    DO 94 K=1,MC
000210      A(IG,2*K-1)=A(IG,2*K-1)-AH(K)
000211      A(IG,2*K)=-A(IG,2*K-1)*T
000212    94 CONTINUE
000213    91 CONTINUE
000214    90 CONTINUE
000215 1000 RETURN
000216 600 FORMAT(//,7X,'PHASE=',2A4,/,11X,'PARAMETER: ',10(A4,2X))
000217 601 FORMAT(//,2X,'ENTHALPY AND ENTROPY OF TRANSFORMATION OF '
1'ELEMENT FROM ',2A4,/, ' TO THE MAIN PHASE',/,3X,'ELEMENT',3X,
2'HT(CAL/G-ATOM)',4X,'ST(CAL/G-ATOM/K)')
000218 602 FORMAT(/,6X,I2,7X,F9.3,9X,F9.3)
000219 610 FORMAT(1H1,2X,'PHASE('',2A4,''),8X,A4,' = ',G12.5)
000220 611 FORMAT(25X,'+',A4,'*',',G12.5,'')
000221 612 FORMAT(/,8X,'EQUILIBRIUM WITH THE MAIN PHASE',/,10X,'T(K)',17X,'XM(1)',10X,'XE(1)')
000222 613 FORMAT(10X,F8.3,3X,G12.5,3X,G12.5)
000223 614 FORMAT(/,26X,A4,' = ',G12.5)
000224 618 FORMAT(1H1,2X,'PHASE('',2A4,'')
000225 620 FORMAT(1H1,2X,'CRITICAL POINT OF THE MAIN PHASE: ',/,115X,'TC=',F8.3,' K',3X,'X=',E12.5)
000226 630 FORMAT(1H1,2X,'EQUILIBRIUM OF COMPOUND ',2A4,1' WITH THE MAIN PHASE',/,10X,'T(K)',7X,'XM(1)',10X,'XE(1)')
000227 631 FORMAT(/,6X,'ASSUMED HF=',G12.5,3X,'SF=',G12.5)
000228 632 FORMAT(/,6X,'ASSUMED HF=',G12.5)
000229 635 FORMAT(/,3X,'MISCIBILITY GAP IN THE MAIN PHASE',/,110X,'T(K)',7X,'XM-1',11X,'XM-2')
000230 639 FORMAT(/,6X,'ASSUMED SF=',G12.5)
000231      END

```

```

000001      SUBROUTINE DPAR(X,A,Q,M,IC)
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
000003      DIMENSION Q(10),A(10)
000004      GO TO (10,20),IC
000005      10 DO 11 I=1,M
000006      11 A(I)=Q(I)*(1.-X)*(1.-X)
000007      GO TO 30
000008      20 DO 21 I=1,M
000009      21 A(I)=Q(I)*X*X
000010      30 RETURN
000011      END

```

```

000001      SUBROUTINE GPAR(X,M,A,IC)
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
000003      DIMENSION A(10)
000004      DO 30 I=1,M
000005      GO TO (1,2,3),I
000006      1 F=1./(1.-2.*X)
000007      GO TO 5
000008      2 F=1.
000009      GO TO 5
000010      3 F=1.-2.*X
000011      5 GO TO (10,20),IC
000012      10 Z=1.-DFLOAT(2*I)*X
000013      A(I)=(1.-X)*(1.-X)*F*Z
000014      GO TO 30
000015      20 DF=DFLOAT(2*I)
000016      Z=DF-1.-DF*X
000017      A(I)=X*X*F*Z
000018      30 CONTINUE
000019      RETURN
000020      END

```

```

000001      SUBROUTINE LQMX
C
C          LEAST-SQUARES SOLUTION OF M*N LINEAR EQUATIONS
C          WITH FACOM SSL-II
C
C
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
000003      CHARACTER NT1*16,PNM*4
000004      COMMON /HG/X(50),ICON,NPMC
000005      COMMON /COI/A(50,50),B(50),M,N,NPM
000006      COMMON /CON/PNM(100)
000007      DIMENSION FA(50,50),VW(100),
*           IVW(50),FD(100)
000008      DATA NT1/'COEFFICIENT'/
C
C          ADDITIONAL 'LOOSE' BOUNDARY CONDITIONS.
C
C          MAD=0 IF THERE IS NO ADDITIONAL INFORMATION.
C          MAD=99 IF EQUAL-G IA USED.
C          IF BOTH EQUAL-G AND OTHER ADDITIONAL INFORMATION IS USED,
C          FIRST MAD=99, THEN EQUAL-G INPUT, THEN MAD.NE.0.
C
000009      500 FORMAT(30I2)
000010      501 FORMAT(6E12.5)
000011      READ(5,500) MAD
000012      IF(MAD.NE.99) GO TO 50
000013      CALL CEGC
000014      READ(5,500) MAD
000015      50 IF(MAD.EQ.0) GO TO 5
000016      DO 1 I=M+1,M+MAD
000017      READ(5,501) B(I)
000018      CNN=DFLOAT(N)/6.
000019      NCN=NINT(CNN)
000020      DO 2 JN=1,NCN
000021      JNI=6*JN-5
000022      JNN=6*JN
000023      2 READ(5,501) (A(I,J),J=JNI,JNN)
000024      1 CONTINUE
000025      M=M+MAD
C
000026      5 CALL PGM(NT1,6,A,50,M,N)
000027      DO 20 I=1,M
000028      X(I)=B(I)
000029      DO 10 J=1,N
000030      FAC(I,J)=A(I,J)
000031      10 CONTINUE
000032      20 CONTINUE
000033      ISW=1
000034      CALL DLAXL(FA,50,M,N,X,ISW,FD,IVW,ICON)
000035      IF(ICON.EQ.0) GO TO 101
000036      WRITE(6,610) ICON
000037      IF(ICON.NE.0) RETURN
000038      101 CALL DLAXLR(X,A,50,M,N,FA,FD,B,IVW,VW,ICON)
000039      IF(ICON.EQ.0) GO TO 102
000040      WRITE(6,620) ICON
000041      IF(ICON.NE.0) RETURN
000042      102 NPMX=NPM*2
000043      NPMC=NPM
000044      WRITE(6,638) NPMX
000045      DO 41 K=1,NPM

```

```

000046      I=2*(K-1)
000047      WRITE(6,637) I+1,K,X(I+1)
000048      WRITE(6,635) I+2,K,X(I+2)
000049 41 CONTINUE
000050      WRITE(6,639)
000051      DO 42 I=NPM*2+1,N
000052      42 WRITE(6,636) I,X(I),PNM(I-NPM*2)
000053      WRITE(6,645)
000054      DO 201 I=1,M
000055      BC=0.
000056      DO 202 J=1,N
000057      BC=BC+A(I,J)*X(J)
000058 202 CONTINUE
000059      WRITE(6,646) I,B(I),BC
000060 201 CONTINUE
000061      RETURN
000062 600 FORMAT(1H0,/,6X,'LINEAR LEAST SQUARES SOLUTION',/,6X,
*'ROW NUMBER=',I4,/,6X,'COLUMN NUMBER=',I4)
000063 610 FORMAT(1H ,5X,'ICON OF LAXL=',I6)
000064 620 FORMAT(1H ,5X,'ICON OF LAXLR=',I6)
000065 635 FORMAT(2X,I1,',',4X,'B('',I1,'')=',G12.5)
000066 636 FORMAT(1H0,1X,'(',I2,')',2X,G12.5,5X,A4)
000067 637 FORMAT(1H0,1X,I1,',',4X,'H('',I1,'')=',G12.5)
000068 638 FORMAT(1H1,2X,'SOLUTION (FIRST ',I2,' UNKNOWN)''
1/,3X,'INTERACTION PARAMETERS')
000069 639 FORMAT(1H0,2X,'EXTRA PARAMETERS',/,3X,'N-TH UNKNOWN')
000070 645 FORMAT(1H1,8X,'INPUT CONSTANT',3X,'CALC. CONSTANT')
000071 646 FORMAT(3X,I2,5X,G11.4,6X,G11.4)
000072      END

```

C  
C

```

** MATRIX PRINT **
SUBROUTINE PGMC(ICOM,L,A,K,M,N)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
CHARACTER ICOM*16
DIMENSION A(K,50)
WRITE(6,600) ICOM
000006      DO 10 I=1,M
000007      WRITE(6,610) I,(J,A(I,J),J=1,N)
000008 10 CONTINUE
000009      RETURN
000010 600 FORMAT(1H1,6X,A16)
000011 610 FORMAT(/5X,I3,3(4X,I3,E17.7),(/8X,3(4X,I3,E17.7)))
000012      END

```

```

000001      SUBROUTINE CEGC
C          TO USE EQUAL-G RELATIONS IN ESTIMATING THERMODYNAMIC
C          FUNCTIONS.
C
000002      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
000003      COMMON /COI/A(50,50),B(50),M,N,NPM
000004      COMMON /CEG/HT(10,2),ST(10,2),C(10,6)
000005      500 FORMAT(30I2)
000006      501 FORMAT(6E12.5)
C
000007      READ(5,500) NX
000008      DD 100 I=1,NX
000009      READ(5,500) INS,IHIGH,IP
000010      DD 99 J=1,IP
000011      READ(5,501) TG,XG
000012      M=M+1
000013      YG=1.-XG
000014      Y2=1.-Z.*XG
000015      T0=(HT(INS,1)*XG+HT(INS,2)*YG)/(ST(INS,1)*XG+ST(INS,2)*YG)
000016      GK=C(INS,1)-C(INS,2)*TG+Y2*(C(INS,3)-C(INS,4)*TG)+
1Y2*Y2*(C(INS,5)-C(INS,6)*TG)
000017      GK=GK*XG*YG
000018      AD=(TG-T0)*(ST(INS,1)*XG+ST(INS,2)*YG)
000019      IF(IHIGH.EQ.1) B(M)=GK-AD
000020      IF(IHIGH.EQ.-1) B(M)=GK+AD
000021      DO 10 K=1,NPM
000022      A(M,2*K-1)=XG*YG
000023      DO 11 KK=1,K-1
000024      11 A(M,2*K-1)=A(M,2*K-1)*Y2
000025      A(M,2*K)=-A(M,2*K-1)*TG
000026      10 CONTINUE
000027      DO 20 K=2*NPM+1,N
000028      20 A(M,K)=0.
000029      99 CONTINUE
000030      100 CONTINUE
000031      RETURN
000032      END

```