

CaTCalc の Manual (2009-10-15 版)

「圧力依存性 : GEOS Model はプログラム内に組み込み済み。但し、V0 と熱膨張ではなく V(T)を用い、かつ、Murnaghan 等に準じ、圧力 Zero での剛性率の圧力微分をパラメータとするよう変更した。V(T)、K(T)とともに、N(T)をパラメータとしています。ここで、 $N(T)=V(T)/C(T)$ で与えられる。」

CaTCalc の Manual には、凝縮相の圧力依存性モデル (GEOS model) をサポートしていると載っている。しかし V(T), K(T), C(T) の意味がわからない。

Murnaghan や Birch-Murnaghan との違いがわからない。

91Din のパラメータを利用できるのかどうかわからない。

顧客はどのパラメータを整備すれば計算に利用できるのかわからない。

そこで、本書は上記の疑問を解く。

1. GEOS Model とは、Grober-Getting-Kennedy のモデルに基づく状態方程式 (Equation of state) の略である。

2. 文献 05Lu より変数の意味がわかる。

Parameter	Unit	Meaning
V0(phase)	m ³ /mol	Volume at 1 bar and at reference temperature T_0
VA(phase, T)	–	Integrated thermal expansivity of volume, $\int_{T_0}^T 3\alpha(T)dT$
VK(phase, T)	1/Pa	Isothermal compressibility at 1 bar
VC(phase, T)	m ³ /mol	Parameter to fit high pressure data

α is the linear thermal expansivity at 1 bar.

3. 文献 05Lu の Table 1 に鉄に関するデータが載っている。

bcc	V0	7.015E-06
	VA	$3.3699E-05 * T + 8.248E-09 * T^{**2}$
	VK	$5.55E-12 + 1.99E-15 * T$
	VC	$1.28E-06 + 5.1252E-13 * T$
fcc	V0	6.721E-06
	VA	$6.9790E-05 * T$
	VK	$6.90E-12 + 1.63E-15 * T$
hcp	V0	6.589E-06
	VA	$7.0763E-05 * T$
	VK	$5.70E-12 + 2.2413E-15 * T$
liquid	V0	$1.1681E-06 + 5.50E-11 * T$
	V0	6.857E-06
	VA	$7.3272E-05 * T + 5.3155E-09 * T^{**2}$
	VK	$5.40E-12 + 4.82E-15 * T$
	VC	$5.9283E-07 + 2.7132E-10 * T$

単語 :

熱膨張率		Coefficient thermal expansion
体積膨張率	a	thermal expansivity
等温圧縮率	κ	isothermal compressibility
体積弾性率	B	bulk modulus
		$B = 1 / \kappa$
モル体積	Vm	molar volume

$$\text{理論式: } \Delta G_m = \frac{C(T)}{\kappa(T, P_0)} \left[\exp\left(\frac{V_m(T, P_0) - V_m(T, P)}{C(T)}\right) - 1 \right] \quad (10)\text{式}$$

4. CaTCalc への値の変換

CaTCalc は文献 05Lu の表記そのものを採用した。入力パラメータは3個で、VT, VK, VDとする。温度の多項式 (級数) VA(T), VK(T), VC(T) を用い

VT=V0*EXP(VA(T)) 温度 T でのモル体積

VK=VK(T) 温度 T での圧縮率

VD=V0/VC(T)

とする。ここで VD を温度の多項式 (級数) $VD = a + b*T + c*T**2$ にするため
に V0 と VC(T) を Excel で計算し、その結果を Curve fitting して求めた。

```

PARAMETER VT(BCC_A2;Fe:Va;0) 7.015E-6*EXP(3.3699E-5*T+8.248E-9*T**2);
PARAMETER VK(BCC_A2;Fe:Va;0) 5.55E-12+1.99E-15*T;
PARAMETER VD(BCC_A2;Fe:Va;0) 5.5;
$ PARAMETER VD(BCC_A2;Fe:Va;0) 5.499108+1.432305E-04*T+6.663739E-08*T**2; $org

PARAMETER VT(FCC_A1;Fe:Va;0) 6.72E-06*EXP(6.9790E-5*T);
PARAMETER VK(FCC_A1;Fe:Va;0) 6.90E-12+1.63E-15*T;
PARAMETER VD(FCC_A1;Fe:Va;0) 5.5;
$ PARAMETER VD(FCC_A1;Fe:Va;0) 5.791130+2.271415E-04*T; $org

PARAMETER VT(HCP_A3;Fe:Va;0) 6.589E-06*EXP(7.0763E-5*T);
PARAMETER VK(HCP_A3;Fe:Va;0) 5.70E-12+2.2413E-15*T;
PARAMETER VD(HCP_A3;Fe:Va;0) 5.5;
$ PARAMETER VD(HCP_A3;Fe:Va;0) 5.613424+1.678550E-04*T; $org

PARAMETER VT(Liquid;Fe;0) 6.857E-6*EXP(7.3272E-5*T+5.3155E-9*T**2);
PARAMETER VK(Liquid;Fe;0) 5.40E-12+4.82E-15*T;
PARAMETER VD(Liquid;Fe;0) 10.91046-2.545507E-03*T+3.335376E-07*T**2;

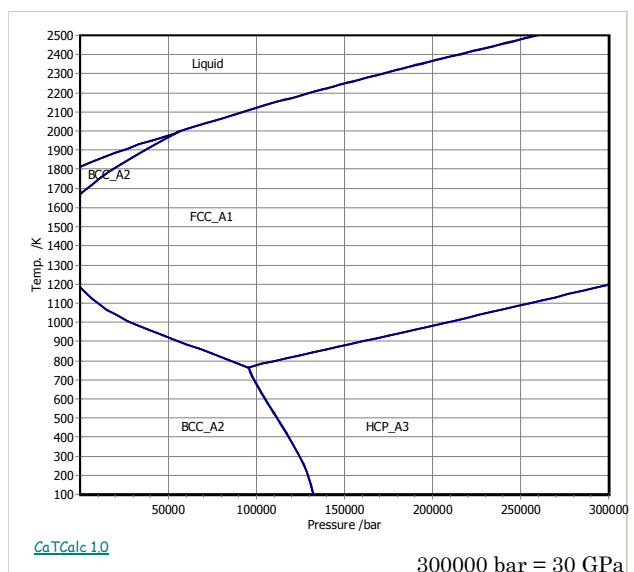
```

CaTCalc による鉄の計算結果

Temp. 100~2500K

P: 1~300000 bar

Fe: 1 mol



5. 文献 91Din

圧力依存項 the Murnaghan equation モデル

CaTCalc は元素や純物質に対するサポートということであれば勿論サポートしている。

$$G_{pres} = \frac{A \exp(a_0 T + a_1 T^2 / 2 + a_2 T^3 / 3 + a_3 T^{-1})}{(K_0 + K_1 T + K_2 T^2)^{n-1}} \left[(1 + nP(K_0 + K_1 T + K_2 T^2))^{1/n} - 1 \right]$$

温度 T、P = 0 Pa における等温圧縮率を K0

温度 T、P = 0 Pa におけるモル体積を A

体積膨張率 a と等温圧縮率 K の温度依存性は級数を用いて表現している。

このモデルは体積弾性率 B が圧力 P とともに線形に大きくなること、つまり、dB/dP=N (一定) を仮定している。(GEOS と違う点)

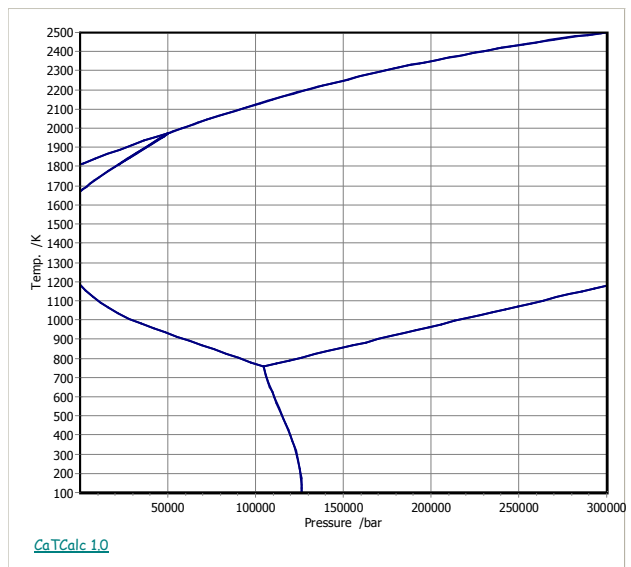
Fe の BCC_A2 相の係数

A = 7.042095E-6	a0 = 2.3987E-5	a1 = 2.569E-8	a2 = a3 = 0
K0 = 5.965E-12	K1 = 6.5152E-17	K2 = 0	n = 4.7041

Fe の HCP_A3 相の係数

A = 6.59121E-6	a0 = 7.3646E-5	a1 = 0	a2 = a3 = 0
K0 = 6.2951E-12	K1 = 6.5152E-17	K2 = 0	n = 5.1665

CaTCalc による鉄の計算結果



6. 計算する温度範囲は通常、298.15K 以上である。

基本的に、この温度以下の計算は考慮されていないと考えてよく、そのため、パラメータによっては Cp や S が負になるなど、かなり大きく変化する。

参考文献：

05Lu: Xiao-Gang Lu, , Malin Selleby and Bo Sundman, CALPHAD, 29 (2005), 49-55.

91Din: A.T. Dinsdale, CALPHAD, 15 (1991), 317-425.

73Gro: R. Grover, I.C. Getting, G.C. Kennedy, Phys. Rev. B, 7 (1973) 567.

44Mur: F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30 (1944) 244.

純鉄の圧力に関する情報：

08Hil: M.Hillert, Phase Equilibria, Phase Diagram and Phase Transformations,

Second Edition, Cambridge University press (2008). Fig.8.8. 計算

07Luk: H.L.Lukas, S.G.Fries, B.Sundman, Computational Thermodynamics,

Cambridge University press (2007). Fig.5.2. 計算

98Sau: N.Saunders, A.P.Miodownik, CALPHAD, Pergamon (1998).

Fig.6.15.

73Nis: 西沢泰二, 日本金属学会会報、Vol.12 No. 1 (1973), 35-47.

Fig.21.

70Kau: L.Kaufman, H.Bernstein, Computer Calculation of Phase Diagrams,

Academic press New York and London (1970). Fig.16.