

CDB 形式熱力学データベース解説書

1. CDBのパラメータ

一つのパラメータは"キーワード"で始まり、!で終わります。複数の行に渡っても構いませんし、行の長さには制限はありません。最終行の!の後には任意のコメントを記述しても構いませんが、複数行は不可です。以下、キーワードを説明します。基本的には記述の順番はありませんが、Split_Sublattice はベースとなる相を先に記述してください。

1). **Defined_System**

これはデータベースに含まれる元素を定義するものですが、CDB では必須の項目です。この情報はデータファイルの登録時に、検索情報として読み込まれます。

Defined_System Mg-Al-O !

2). **Database_Info**

名称など、ユーザに伝えるべきいろいろな情報を記述します。この情報は CaTCalc のデータファイル選択画面で簡易情報として表示されます。これは省略可能です。

DataBase_Info RICT Ceramics DB ver 1.0 !

3). **Database_Note**

Infoと同じで、いろいろな情報を記述しますが、情報はデータが読み込まれた後、Summary タブに表示されます。Database_Info の補足情報の扱いです。これは省略可能です。

DataBase_Note Last updated on 20/May 2021 v1.10 !

4). **Element**

元素情報です。CaTCalc では元素情報は他のファイルで定義していますのでこの項目は省略可能ですが、独自の仮想元素を用いる場合はこれで定義します。TDB の場合と同様に、標準状態の相、mol 重量、H(298.15)-H(0)、などを記述します。

Element C Graphite 1.2011E+01 1.0540E+03 5.7400E+00 !

5). **Include_File**

他のデータベースファイルを同時に読み込む場合に用います。特にガス相は通常、IdealGas.ADB を Include すれば良いでしょう。

Include_File IdealGas.ADB !

6). **Reject_Phases**

デフォルトでは非選択とする相を定義します。これが必要となることはほとんどありません。

7). **Function**

関数を定義します。関数名は任意の文字数の名称で、その後、下限温度、T (と P) の関数、上限温度の順で記述します。

**Function GSiCSOL 298.15
-88584.0+271.1462*T-41.2795*T*LN(T)-4.36266E-3*T**2+0.8E+6*T**(-1)
+0.2E-6*T**3; 6000 N 2021RICT !**

8). **Phase**

相を定義します。相名の次に、相モデル、副格子数と各副格子のサイズを記載します。なお、相モデルとしては現在のところ次の表 1 のものをサポートしています。

Phase Yb5Si3 CEM 2 5 3 !

表 1 CaTCalc でサポートされている相モデル

表記	相モデル	説明
----	------	----

Ideal	理想溶液モデル	理想気体に用いる理想溶液モデル
CMPD	純物質化合物	組成幅を持たない各種化合物
CEM	Compound Energy model	副格子モデルに基づくもので CALPHAD では標準のフレームワークモデル
ASM	Associate Species model	会合体モデルの一種だが、副格子モデルに基づいた会合体を用いる
MQM	Modified QuasiChemical Model	FactSage の MQMPA を若干変形した擬化学モデル
IonicSL	Ionic Two Sublattice Liquid Model	Thermo-Calc の液相モデルでほぼそのままサポート。C などは若干異なる。
Aqueous	水溶液モデル	HKF や SIT、e-UNIQUAC などの相互作用モデルをサポートした水溶液モデル

9). Parameter

パラメータを定義します。現在のところ、次の表のパラメータがサポートされています。

Parameter G(Yb5Si3;Yb:Si;0) 298.15 5*GHSEYB+3*GHSESI-398340-33.78256*T; 6000 N RICT2017 !

表 1 CaTCalc でサポートされている熱力学パラメータ

表記	説明	説明
G	成分の Gibbs エネルギー	標準圧力下での Gibbs エネルギーを T のみの関数として与える。圧力分は含まないことに注意。
L	Redlich-Kister 相互作用係数	相互作用係数
BMAG	Bohr 磁子	Inden-Hillert-Jarl モデルの Bohr 磁子
TC	Curie 温度	キュリー温度。負の場合はネール温度。
QG	MQM の擬会合体の Gibbs エネルギー	MQM の擬会合体は端成分とは異なる取り扱いをするが、その Gibbs エネルギー
QL	MQM 擬会合体と成分の相互作用係数	擬会合体とその端成分との相互作用係数。詳細は MQM モデル解説書を参照
QM	MQM の 3 体相互作用係数	MQM モデル解説書を参照
QT	MQM の 3 体相互作用係数	MQM モデル解説書を参照
QH	MQM の 2 体相互作用係数	MQM モデル解説書を参照
V0/VT	標準状態におけるモル体積	EOS 解説書を参照
VA	体積熱膨張係数	EOS 解説書を参照
VK	圧縮係数	EOS 解説書を参照
VC,VD,VN	圧縮係数の圧力微分	EOS 解説書を参照
SIT	水溶液の SIT モデルのパラメータ	水溶液モデルの解説書を参照
HKF	水溶液の HKF モデルのパラメータ	水溶液モデルの解説書を参照

UNIQC	水溶液の UNIQUAC モデル のパラメータ	水溶液モデルの解説書を参照
-------	----------------------------	---------------

*** 注意** MQM では端成分の Gibbs エネルギーとともに、配位数パラメータ (Z) が必要ですが、これは G や QG の次数パラメータで与えます。その他、詳細はモデル解説を参照してください。

10). List_of References

参照文献のリスト。

List_of References

1971STU 'J.M. Stuve, L.B. Pankratz, and D.W. Richardson: Bur. Mines Rep. Invest., 1971, vol. 7535, pp. 1-11.!'!

11). Manetic Phase

磁性の寄与があることと、磁性パラメータを定義します。詳しくは磁性モデルの解説を参照してください。

Magnetic_Phase FCC_A1 -3 0.28 !

12). Split Sublattice

2 相で表現する相モデルであることを示します。規則不規則相変態のものと同様 CEM の 2 種類あります。詳細は規則不規則変態モデルの解説を参照してください。

Split_SubLattice BCC_B2 BCC_A2 Order-Disorder !

Split_SubLattice BCC_B2 BCC_A2 !

2. 関数表限について

関数表現は単一の数値、または T と P の関数である。まず下限温度 (通常は 298.15K) で始まり、スペースで区切りの上、関数表現を行い、セミicolon";"で終了し、スペースで区切って上限温度を記述する。次の温度範囲がある場合は"Y"で繋ぎ、同様の表現の後、終了する場合は"N"で終わる。その後、スペースで区切ったあと、通常は文献情報を記載し、"!"で文を終了する。なお、関数表現は通常の数学的表現に従うが、割り算は (今のところ) 数値以外ではサポートされていない。よって、例えば/T は*T**(-1)と表現する。その他、EXP、LN、SQRT(T)、T(0.5)がサポートされている。

3. SGTE-TDB との違いと TDB ファイルの変換

CDB 形式はほとんど TDB 形式と同じですが、行の長さ制限が無いことその他、次のような違いがあります。

1. 圧力分は基本的に EOS で別途対応するので、G で表現するのは標準圧力での G のみとする。そのため、理想気体でも、その G-parameter に $R \cdot T \cdot \ln(1E-5P)$ は不要となる。なお、Murnaghan-EOS も、Gibbs エネルギーではなく V0、VK などを与える。
2. 元素名は大文字と小文字を区別し、例えば Ca と記述。また、electron は E で、/-は不可。
3. 相名も大文字/小文字を区別する。但し、関数名のみ大文字/小文字を区別しない。
4. Ion 成分で charge は括弧付きの Ca(+2)と記述。Ca+2 という表現は不可。
5. 数値については分数をサポート。1/3 など。関数に関しては現在のところ不可 (サポート予定)。
6. Parameter で、相名と SubLattice の記述の間の delimiter は semicolon (;) を用いる。
7. Type Code は用いない。Phase の記述に相モデルを明記する。
8. Type_Definition などのコマンドは不要。

通常の 1 ファイル形式の TDB ファイルに対しては組み込みの変換機能が利用出来ます。CaTCalc のメインメニューの [Databases]-[Import TDB Files]により、CDB 形式へ変換されたデータファイルがデフォルトの Data フォルダに新規作成されます。

4. Gibbs エネルギーの低温モデル

熱力学パラメータの低温への拡張、磁気モデルの改善、液相の二相モデルなど、現行のモデルの改善を目的に、第 3 世代 TDB の構築が行われており、既に幾つか文献も発表されている。これに対し、CDB では今のところ次のような対応を行っている。

1. 低温比熱のモデル対応のため、Einstein モデルと Debye モデルの組み込み関数を用意した。これらは CDB 中で利用可能である。
 1. $GEIN(Te)=RT*(3/2(Te/T)+3\ln(1-\exp(-(Te/T))))$
 2. $GDEBYE(Td)=\text{Debye function of } (Td/T)$
2. 液相の二相モデル表現に対して、以下の関数を組み込んだ。 $G2STF(dG)=-RT\ln(1+\exp(-dG/RT))$
3. しかし、3rd-G TDB の手法には次のような問題がある。まず、TDB では Einstein 温度は直接に組成依存性を有する特性量として扱う方法を探っている。しかし、そもそも Einstein モデルや Debye モデルは本来、単純な格子にしか適用できない簡略化したモデルである。例えば Debye モデルでも、Al、Fe や CaO などは非常に良く表現できるが、Si や Quartz などは全くダメなようである。よってこのような単純化したモデルを固溶体にまで適用すること自体、無謀すぎるように思われる。Cp の組成依存性については十分な実験情報も無いのが普通であろうし、実用性が主題の CALPHAD では直接に Cp に対してモデル化した方が現実的である。よって、CDB では Debye モデルは端成分の Cp の表現にのみ使い、Debye 温度を組成依存性を有する物理量と表現することは行わない。溶体の Cp の組成依存性は、従来通り、過剰 Gibbs エネルギーによって表現する。Debye 温度の組成依存性は、間接的に表現されることになる。
4. IHJ 磁気項の 4 項修正案については、既存の多くのデータとの整合性が取れなくなるのが最大の問題である。その上、効果も限定的と思われるので、CDB では、少なくとも当面はサポートしないことにした。
5. 以上、3rd-G TDB は基本的に検討が不十分な上、実用上もあまり有効では無さそうである。よって、当面、部分的なサポートに止めることにした。低温のモデリングについては、Debye 形式、あるいは多項式形式により、従来の TDB の拡張の形で対応する。その一つとして、
6. 成分の低温モデルの開発のため、標準温度の H0, S0, Cp と整合性が取れる Debye モデルの G 関数を推定するユーティリティを開発し、CaTCalc に組み込んだ。これは文献 1 のものと同じ手法であると思われる。具体的には、低温比熱に対し、 $Cp=Debye_Cv+\alpha T$ という関数形を仮定して、標準温度の S0 と Cp を再現する Debye 温度と α を決定するもので、同時に H0 も再現するように調整された G 関数を得るユーティリティである。Debye モデルが適用できる場合は 3rd-G TDB と同等以上の低温モデリングが容易に可能なようである。使用法はマニュアルを参照のこと。

文献

1. A. Obaied et al., <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2021.102352>

最終校正 2024 年 10 月 5 日

株式会社 計算熱力学研究所
Research Institute of Computational Thermodynamics (RICT), Inc.
Homepage: <http://www.rictsyste.ms.com>
Email: mail@ricsyste.ms.com