

PHƯƠNG PHÁP THỐNG KÊ MÔMEN TRONG NGHIÊN CỨU CHUYỂN PHA CẤU TRÚC CỦA KIM LOẠI DƯỚI TÁC DỤNG CỦA ÁP SUẤT

Nguyễn Quang Học và Trần Đình Cường

Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Tóm tắt. Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng phương pháp thống kê mômen để khảo sát chuyển pha cấu trúc lập phương tâm khối – lập phương tâm diện của kim loại dưới tác dụng của áp suất dựa trên điều kiện cân bằng của thể nhiệt động Gibbs. Các kết quả lý thuyết được chúng tôi áp dụng để nghiên cứu chuyển pha cấu trúc của sắt trong khoảng áp suất từ 0 đến 11 GPa với việc sử dụng thế tương tác cặp Mie-Lennard-Jones. Các kết quả tính số của chúng tôi có sự phù hợp tốt với thực nghiệm (sai số dưới 10%).

Từ khóa: Chuyển pha cấu trúc, thể nhiệt động Gibbs, thế Mie-Lennard-Jones, phương pháp thống kê mômen.

1. Mở đầu

Chuyển pha đóng vai trò trung tâm trong việc kiểm soát cấu trúc vi mô của vật liệu và từ đó quyết định đến các đặc tính vĩ mô của chúng như độ bền và độ cứng. Đặc biệt đối với các hệ vật lý được tạo thành từ sắt (Fe), đã có một số lớn các nghiên cứu [1-3] được dành cho việc khám phá cơ chế và các đặc tính nhiệt động của quá trình chuyển pha $\alpha - \gamma$ (lập phương tâm khối - lập phương tâm diện).

Về mặt lý thuyết, chuyển pha cấu trúc giữa hai pha A và B bất kì sẽ diễn ra khi điều kiện cân bằng của thể nhiệt động Gibbs G giữa hai pha được thỏa mãn

$$\Delta G = G_A - G_B = 0. \quad (1.1)$$

Khi $\Delta G < 0$ tương ứng $G_A < G_B$ thì pha A sẽ ổn định hơn pha B và do đó hệ sẽ tồn tại ở pha A. Ngược lại, khi $\Delta G > 0$ tương ứng $G_A > G_B$ thì pha A sẽ kém ổn định hơn pha B và do đó hệ sẽ tồn tại ở pha B. Điều kiện (1) có thể cung cấp cho ta những thông tin quan trọng đặc trưng cho quá trình chuyển pha cấu trúc trước hết là nhiệt độ và áp suất chuyển pha.

Tuy nhiên việc xác định được thể nhiệt động Gibbs của một hệ vật lý là không hề đơn giản. Để tìm ra biểu thức của thể nhiệt động Gibbs thường đòi hỏi nhiều tính toán phức tạp hoặc sự hỗ trợ đáng kể từ thực nghiệm. Vì những lý do trên, trong bài báo này chúng tôi sẽ giới thiệu một phương pháp lý thuyết đơn giản để nghiên cứu sự chuyển pha cấu trúc trong kim loại dưới tác dụng của áp suất. Đó chính là phương pháp thống kê mômen [4, 5]. Các kết quả lý thuyết được chúng tôi áp dụng để xây dựng đường chuyển pha $\alpha - \gamma$ của Fe trong khoảng áp suất từ 0 đến 11 GPa. Trên khoảng áp suất này, trong Fe sẽ xuất hiện thêm các quá trình chuyển pha là $\alpha - \epsilon$

Ngày nhận bài: 27/12/2018. Ngày sửa bài: 19/3/2019. Ngày nhận đăng: 26/3/2019.

Tác giả liên hệ: Nguyễn Quang Học. Địa chỉ e-mail: hocnq@hnue.edu.vn

(lập phương tâm khối – lục giác xếp chặt) và $\gamma - \varepsilon$ (lập phương tâm diện – lục giác xếp chặt). Các quá trình này sẽ được chúng tôi xem xét trong các nghiên cứu tiếp theo.

2. Nội dung nghiên cứu

2.1. Cơ sở lý thuyết

Để mô tả sự tương tác giữa các nguyên tử trong mạng tinh thể, chúng tôi sẽ sử dụng thế tương tác cặp Mie-Lennard-Jones

$$\varphi(a) = \frac{D}{n-m} \left[m \left(\frac{r_0}{a} \right)^n - n \left(\frac{r_0}{a} \right)^m \right], \quad (2.1)$$

trong đó D là năng lượng phân li, a là khoảng cách giữa các nguyên tử và r_0 là giá trị cân bằng của a . Các thông số thể m và n được xác định bằng con đường kinh nghiệm. Khi đó, chúng tôi có thể biểu diễn năng lượng liên kết u_0 và các thông số tinh thể k , γ_1 , γ_2 , γ [5] như sau:

$$u_0 = \frac{D}{(n-m)} \left[mA_n \left(\frac{r_0}{a} \right)^n - nA_m \left(\frac{r_0}{a} \right)^m \right], \quad (2.2)$$

$$k = \frac{Dnm}{2a^2(n-m)} \left\{ \left[(n+2)A_{n+4}^{a_{ix}^2} - A_{n+2} \right] \left(\frac{r_0}{a} \right)^n - \left[(m+2)A_{m+4}^{a_{ix}^2} - A_{m+2} \right] \left(\frac{r_0}{a} \right)^m \right\}, \quad (2.3)$$

$$\gamma_1 = \frac{Dmn}{48a^4(n-m)} \left\{ \left[(n+2)(n+4)(n+6)A_{n+8}^{a_{ix}^4} - 6(n+2)(n+4)A_{n+6}^{a_{ix}^2} + 3(n+2)A_{n+4} \right] \left(\frac{r_0}{a} \right)^n - \left[(m+2)(m+4)(m+6)A_{m+8}^{a_{ix}^4} - 6(m+2)(m+4)A_{m+6}^{a_{ix}^2} + 3(m+2)A_{m+4} \right] \left(\frac{r_0}{a} \right)^m \right\}, \quad (2.4)$$

$$\gamma_2 = \frac{Dmn}{8a^4(n-m)} \left\{ \left[(n+2)(n+4)(n+6)A_{n+8}^{a_{ix}^2 a_{iy}^2} - 2(n+2)(n+4)A_{n+6}^{a_{ix}^2} + (n+2)A_{n+4} \right] \left(\frac{r_0}{a} \right)^n - \left[(m+2)(m+4)(m+6)A_{m+8}^{a_{ix}^2 a_{iy}^2} - 2(m+2)(m+4)A_{m+6}^{a_{ix}^2} + (m+2)A_{m+4} \right] \left(\frac{r_0}{a} \right)^m \right\}, \quad (2.5)$$

$$\gamma = 4(\gamma_1 + \gamma_2), \quad (2.6)$$

trong đó trong gần đúng bốn quả cầu phối vị, các tổng mạng của mạng lập phương tâm khối được xác định bởi

$$A_n = 8 + \frac{6}{\left(\sqrt{\frac{4}{3}} \right)^n} + \frac{12}{\left(\sqrt{\frac{8}{3}} \right)^n} + \frac{24}{\left(\sqrt{\frac{11}{3}} \right)^n}, \quad A_n^{a_{ix}^2} = \frac{8}{3} + \frac{8}{3 \left(\sqrt{\frac{4}{3}} \right)^n} + \frac{32}{3 \left(\sqrt{\frac{8}{3}} \right)^n} + \frac{88}{3 \left(\sqrt{\frac{11}{3}} \right)^n}$$

$$A_n^{a_{ix}^4} = \frac{8}{9} + \frac{32}{9\left(\sqrt{\frac{4}{3}}\right)^n} + \frac{128}{9\left(\sqrt{\frac{8}{3}}\right)^n} + \frac{664}{9\left(\sqrt{\frac{11}{3}}\right)^n}, \quad A_n^{a_{ix}^2 a_{iy}^2} = \frac{8}{9} + \frac{64}{9\left(\sqrt{\frac{8}{3}}\right)^n} + \frac{152}{9\left(\sqrt{\frac{11}{3}}\right)^n} \quad (2.7)$$

và các tổng mạng của mạng lập phương tâm diện được xác định bởi

$$A_n = 12 + \frac{6}{(\sqrt{2})^n} + \frac{24}{(\sqrt{3})^n} + \frac{12}{2^n}, \quad A_n^{a_{ix}^2} = 4 + \frac{4}{(\sqrt{2})^n} + \frac{24}{(\sqrt{3})^n} + \frac{16}{2^n},$$

$$A_n^{a_{ix}^4} = 2 + \frac{8}{(\sqrt{2})^n} + \frac{36}{(\sqrt{3})^n} + \frac{32}{2^n}, \quad A_n^{a_{ix}^2 a_{iy}^2} = 1 + \frac{18}{(\sqrt{3})^n} + \frac{16}{2^n}. \quad (2.8)$$

Sau khi đã có được biểu thức giải tích của năng lượng liên kết và các thông số tinh thể, trước hết chúng tôi tiến hành xác định khoảng lân cận gần nhất trung bình giữa các nguyên tử $a(P, 0)$ ở áp suất P và nhiệt độ $T = 0K$ dựa vào việc giải phương trình trạng thái [5]

$$Pv = -a \left(\frac{1}{6} \frac{\partial u_0}{\partial a} + \frac{\hbar \omega}{4k} \frac{\partial k}{\partial a} \right), \quad (2.9)$$

trong đó v là thể tích ô đơn vị ứng với một nguyên tử, $v = \frac{4a^3}{3\sqrt{3}}$ đối với cấu trúc lập phương tâm

khối, $v = \frac{a^3}{\sqrt{2}}$ đối với cấu trúc lập phương tâm diện, $\hbar$ là hằng số Planck rút gọn, $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ là tần số dao động của nguyên tử trong phép gần đúng điều hòa và m là khối lượng nguyên tử.

Tiếp đó, độ dời của nguyên tử khỏi vị trí cân bằng $y(P, T)$ sẽ được cho bởi [5]

$$y(P, T) = \sqrt{\frac{2\gamma(P, 0)\theta}{3k^3(P, 0)}} A(P, 0), \quad (2.10)$$

trong đó $\theta = k_B T$ là nhiệt độ thống kê, k_B là hằng số Boltzmann, A là một biểu thức được cho trong [5].

Khoảng lân cận gần nhất trung bình giữa các nguyên tử $a(P, T)$ ở áp suất P và nhiệt độ T được xác định bởi

$$a(P, T) = a(P, 0) + y(P, T). \quad (2.11)$$

Bây giờ chỉ cần thay ngược lại $a(P, T)$ từ phương trình (2.11) vào các biểu thức giải tích từ (2.2) đến (2.6) là chúng tôi hoàn toàn có thể biết được năng lượng liên kết cũng như các thông số tinh thể của vật liệu tại áp suất P và nhiệt độ T .

Chúng tôi sẽ tiếp tục tìm thế nhiệt động Gibbs (tính trên một nguyên tử) thông qua phương trình sau

$$g = \frac{G}{N} = \psi + Pv, \quad (2.12)$$

trong đó G là thế nhiệt động Gibbs của cả hệ, N là tổng số nguyên tử trong hệ và năng lượng tự do ψ được xác định bởi [8]

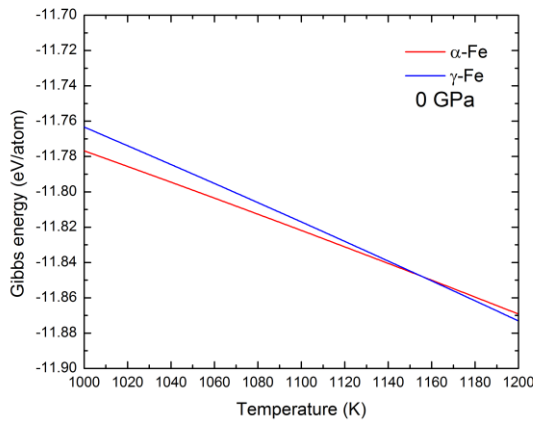
$$\psi_x \approx \frac{1}{2}u_0 + 3\theta \left[x + \ln(1 - e^{-2x}) \right] + 3 \left\{ \frac{\theta^2}{k^2} \left[\gamma_2 X^2 - \frac{2\gamma_1}{3} \left(1 + \frac{X}{2} \right) \right] + \right. \\ \left. + \frac{2\theta^3}{k^4} \left[\frac{4}{3} \gamma_2^2 X \left(1 + \frac{X}{2} \right) - 2(\gamma_1^2 + 2\gamma_1\gamma_2) \left(1 + \frac{X}{2} \right) (1 + X) \right] \right\}, \quad x = \frac{\hbar\omega}{2\theta}, X = x \coth x. \quad (2.13)$$

Công việc cuối cùng của chúng tôi là tại từng áp suất P nhất định, dựng đồ thị sự phụ thuộc của g_A và g_B theo nhiệt độ T rồi tìm tọa độ giao điểm của chúng. Giao điểm đó sẽ cung cấp cho chúng tôi thông tin về nhiệt độ chuyển pha A-B của hệ tại áp suất P .

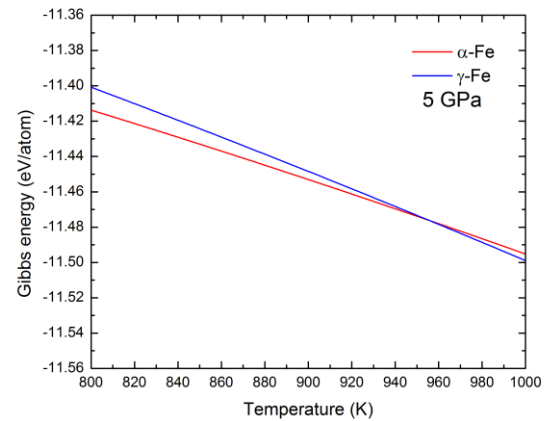
2.2. Kết quả tính số và thảo luận

Các thông số thể tương tác giữa các nguyên tử Fe ở pha α và pha γ được chúng tôi cho trong Bảng 1.

Các kết quả tính số được chúng tôi trình bày và thảo luận trong các hình vẽ từ Hình 1 đến Hình 4.



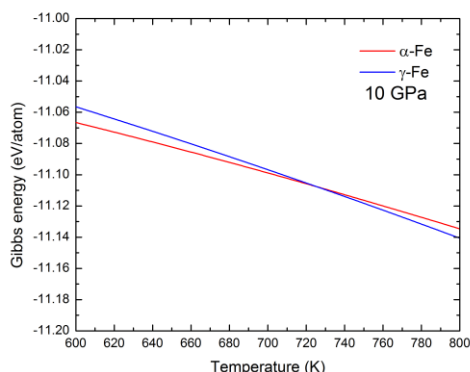
Hình 1. Sự phụ thuộc nhiệt độ của thể nhiệt động Gibbs (tính trên một nguyên tử) của α -Fe và γ -Fe tại $P = 0$ cho bởi phương pháp thống kê mômen. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc theo tính toán là 1156 K. Ở $P = 0$ và dưới nhiệt độ 1156 K, pha α bền vững hơn pha γ và do đó, Fe sẽ có cấu trúc lập phương tâm khối. Còn trên nhiệt độ 1156 K Fe sẽ chuyển sang cấu trúc lập phương tâm diện.



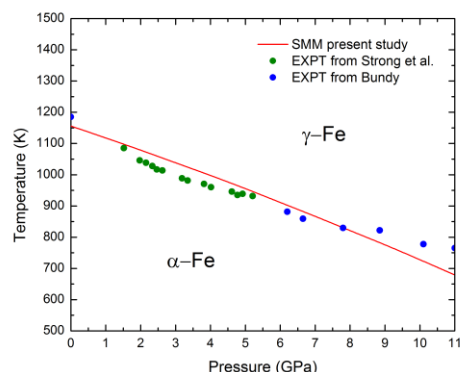
Hình 2. Sự phụ thuộc nhiệt độ của thể nhiệt động Gibbs (tính trên một nguyên tử) của α -Fe và γ -Fe tại $P = 5$ GPa cho bởi phương pháp thống kê mômen. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc theo tính toán là 956 K. Ở 5 GPa và dưới nhiệt độ 956 K, pha α bền vững hơn pha γ và do đó, Fe sẽ có cấu trúc lập phương tâm khối. Còn trên nhiệt độ 956 K, Fe sẽ chuyển sang cấu trúc lập phương tâm diện.

Bảng 1. Các thông số thể tương tác Mie-Lennard-Jones của kim loại Fe [6]

Pha	$D/k_B(K)$	n	m	$r_0(10^{-10}m)$
α	12576,7	8,25	3,94	2,4775
γ	8384,467	8,26	2,12	2,5445



Hình 3. Sự phụ thuộc nhiệt độ của thế nhiệt động Gibbs (tính trên một nguyên tử) của α -Fe và γ -Fe tại $P = 10$ GPa cho bởi phương pháp thống kê mômen. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc theo tính toán là 728 K. Ở 10 GPa và dưới nhiệt độ 728 K, pha α bền vững hơn pha γ và do đó, Fe có cấu trúc lập phương tâm khối. Còn trên nhiệt độ 728 K, Fe sẽ chuyển sang cấu trúc lập phương tâm diện.



Hình 4. Đường chuyển pha giữa cấu trúc giữa α -Fe và γ -Fe cho bởi phương pháp thống kê mômen có sự phù hợp tốt với các dữ liệu thực nghiệm [7, 8]. Mọi sai số đều dưới 10% trong khoảng áp suất tương đối rộng từ 0 đến 11 GPa

3. Kết luận

Phương pháp thống kê mômen cung cấp cho chúng tôi một cách thức đơn giản, hiệu quả để khảo sát việc chuyển pha cấu trúc của kim loại dựa trên điều kiện cân bằng của thế nhiệt động Gibbs. Các kết quả lí thuyết được chúng tôi áp dụng để khảo sát sự chuyển pha $\alpha - \gamma$ trong Fe dưới tác dụng của áp suất lên tới áp suất tới hạn là 11 GPa. Các kết quả tính số có sự phù hợp rất tốt với thực nghiệm. Điều này mở ra tiềm năng nghiên cứu chuyển pha cấu trúc trong các hợp kim bằng phương pháp thống kê mômen.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. R. Cuenya, M. Doi, S. Löbus, R. Courths and W. Keune, 2001. *Observation of the fcc-to-bcc Bain transformation in epitaxial Fe ultrathin films on Cu₃Au (001)*. Surface science **493**(1-3), pp. 338-360.
- [2] B. Wang and H.M. Urbassek, 2014. *Atomistic dynamics of the bcc $\leftrightarrow$ fcc phase transition in iron: Competition of homo-and heterogeneous phase growth*. Computational Materials Science **81C**, pp. 170-177.
- [3] X. Ou, 2017. *Molecular dynamics simulations of fcc-to-bcc transformation in pure iron: a review*. Materials Science and Technology **33**(7), pp. 822-835.
- [4] V.V. Hung and D.T. Hai, 2013. *Melting curve of metals with defect: Pressure dependence*. Computational Materials Science **79**, pp. 789-794.

- [5] V.V.Hùng, 2009. *Phương pháp thống kê mômen trong nghiên cứu tính chất nhiệt động và đàn hồi của tinh thể*. Nhà xuất bản Đại học Sư phạm, t.1-231.
- [6] M.N.Magomedov, 2017. *Change in the lattice properties and melting temperature of a face-centered cubic iron under compression*. Technical Physics **62**(4), pp. 569-576.
- [7] H.M.Strong, R.E.Tuft and R.E.Hanneman, 1973. *The iron fusion curve and γ - δ -l triple point*. Metallurgical Transactions **4**(11), pp. 2657-2661.
- [8] F.P.Bundy, 1965. *Pressure - Temperature phase diagram of iron to 200 kbar, 900°C*. Journal of Applied Physics **36**(2), pp. 616-620.

ABSTRACT

The statistical moment method in studying the structural phase transition of metal under pressure

Nguyen Quang Hoc and Tran Dinh Cuong

Faculty of Physics, Hanoi National University of Education

In this paper, we use the statistical moment method in order to investigate the body-centered cubic (bcc) – face-centered cubic (fcc) structural phase transition of metal under pressure basing on the equilibrium condition of Gibbs thermodynamic potential. Our theoretical results are applied to consider the structural phase transition of iron in the range of pressure from zero to 11 GPa with using the Mie-Lennard-Jones pair interaction potential. Our numerical results are in good agreement with the experimental data (errors are smaller than 10%).

Keywords: Structural phase transition, Gibbs thermodynamic potential, Mie-Lennard-Jones potential, statistical moment method.