

## Nghiên cứu nhiệt độ nóng chảy của hợp kim Fe-18wt%Si dưới áp suất cao

Investigation of melting temperature of Fe-18wt%Si alloy under high pressure

Nguyễn Thị Hồng<sup>a</sup>, Trần Văn Hà<sup>a</sup>, Nguyễn Phước Thế<sup>b,c</sup>, Hồ Khắc Hiếu<sup>b,c\*</sup>  
Nguyen Thi Hong<sup>a</sup>, Tran Van Ha<sup>a</sup>, Nguyen Phuoc The<sup>b,c</sup>, Ho Khắc Hiếu<sup>b,c\*</sup>

<sup>a</sup>Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Hồng Đức, Thanh Hóa, Việt Nam

<sup>a</sup>Faculty of Natural Sciences, Hong Duc University, Thanh Hoa, Vietnam

<sup>b</sup>Department of Environment and Natural Science, Duy Tan University, Danang, 550000, Vietnam

<sup>b</sup>Khoa Môi trường và Khoa học Tự nhiên, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

<sup>c</sup>Institute of Research and Development, Duy Tan University, Danang, 550000, Vietnam

<sup>c</sup>Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

(Ngày nhận bài: 21/4/2022, ngày phản biện xong: 26/4/2022, ngày chấp nhận đăng: 30/4/2022)

### Tóm tắt

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của áp suất đến nhiệt độ nóng chảy của hợp kim Fe-18wt%Si. Dựa trên sự kết hợp giữa biểu thức phụ thuộc thể tích của hệ số Grüneisen và điều kiện nóng chảy Lindemann chúng tôi thu được biểu thức tường minh, phụ thuộc thể tích, của nhiệt độ nóng chảy. Sử dụng phương trình trạng thái Vinet chúng tôi có thể đánh giá ảnh hưởng của áp suất đến nhiệt độ nóng chảy. Kết quả tính toán số cho hợp kim Fe-18wt%Si đến áp suất 100 GPa cho thấy sự phù hợp khá tốt với các số liệu thực nghiệm thu thập được. Nghiên cứu này chỉ ra khả năng kết hợp các nghiên cứu về hệ số Grüneisen và điều kiện nóng chảy Lindemann trong nghiên cứu nhiệt độ nóng chảy của các vật liệu ở áp suất cao.

*Từ khóa:* Áp suất cao, FeSi, hệ số Grüneisen, đường cong nóng chảy, điều kiện nóng chảy Lindemann.

### Abstract

In this work, we investigate the pressure effects on melting temperature of Fe-18wt%Si alloy. Based on the combination of the volume-dependent Grüneisen parameter and the Lindemann criterion of melting we derive the analytical expression of volume-dependent melting temperature. The Vinet equation-of-state is then applied to evaluate the pressure effects on melting temperature. Numerical calculations are performed for Fe-18wt%Si alloy up to pressure 100 GPa. Our results are compared with those of available experimental data showing the good and reasonable agreements. This research proposes the potential of the combination of the Grüneisen parameter and the Lindemann melting criterion on predicting high-pressure melting of materials.

*Keywords:* High pressure, FeSi, Grüneisen parameter, Melting curves, Lindemann criterion

©2022 Bản quyền thuộc Đại học Duy Tân

\* *Corresponding Author:* Ho Khắc Hiếu, Department of Environment and Natural Science, Duy Tan University, 550000, Danang, Vietnam; Institute of Research and Development, Duy Tan University, 550000, Danang, Vietnam;  
*Email:* hieuhk@duytan.edu.vn

## 1. Mở đầu

Nghiên cứu các tính chất nhiệt động của vật liệu dưới áp suất cao là một trong những chủ đề hấp dẫn của vật lý bởi ý nghĩa quan trọng của nó trong các lĩnh vực vật lý hạt nhân, thiên văn học, địa vật lý và vật lý thiên thể [1]. Do kim loại sắt và các hợp kim của nó chiếm phần lớn trong tâm lõi Trái Đất nên các tính chất nhiệt động của sắt và hợp kim của sắt cung cấp những thông tin quan trọng trong nghiên cứu thành phần, cấu trúc cũng như sự tiến hóa của lõi Trái Đất và các hành tinh [2–4]. Những năm gần đây, với sự phát triển của kỹ thuật ô mạng để kim cương (Diamond-anvil cell), các nhà thực nghiệm đã có thể thực hiện các phép đo nhiệt độ nóng chảy của vật liệu ở những áp suất siêu cao (đến hàng trăm GPa) [5–7]. Điều này càng làm cho việc nghiên cứu các tính chất nhiệt động của vật liệu ở áp suất cao càng được quan tâm, chú ý.

Trong lớp lõi Trái Đất, silic được xem là nguyên tố hợp kim nhẹ quan trọng nhất bên cạnh một số nguyên tố khác như S, O, H, C. Vì vậy, tính chất vật lý của hệ hợp kim hai thành phần Fe-Si có ý nghĩa quan trọng trong nghiên cứu các đặc tính địa vật lý ở lớp vỏ ngoài Trái Đất. Ngoài ra, chúng ta cũng cần phải hiểu rõ các tính chất vật lý của các hệ hợp kim hai thành phần trước khi nghiên cứu các hệ phức tạp hơn gồm ba hay bốn thành phần. Một số nghiên cứu về các tính chất nhiệt động của hợp kim Fe-Si (như Fe-7.9wt%Si, Fe-17wt%Si, Fe-18wt%Si, Fe-33.5%Si,...) [8–10] cũng đã được thực hiện.

Trong bài báo này, chúng tôi sẽ khảo sát lý thuyết ảnh hưởng của áp suất đến nhiệt độ nóng chảy của hợp kim Fe-18wt%Si. Dựa trên điều kiện nóng chảy Lindemann [11] và biểu thức phụ thuộc hệ số nén của hệ số Grüneisen, chúng tôi xây dựng biểu thức giải tích tường minh của nhiệt độ nóng chảy của vật liệu theo hàm của hệ số nén. Kết hợp với phương trình

trạng thái Vinet [12], sự phụ thuộc áp suất của nhiệt độ nóng chảy của hợp kim Fe-18wt%Si sẽ được chúng tôi khảo sát đến áp suất 100 GPa. Giá trị tính số lý thuyết sẽ được so sánh với các số liệu thực nghiệm thu thập được để kiểm nghiệm.

## 2. Phương pháp tiếp cận

Ảnh hưởng của thể tích đến các tần số dao động phonon được đặc trưng bởi hệ số Grüneisen. Trong mô hình Debye, hệ số Grüneisen  $\gamma_G$  được định nghĩa bởi

$$\gamma_G = -\frac{\partial \ln \omega_D}{\partial \ln V}, \quad (1)$$

trong đó  $V$  là thể tích tinh thể và  $\omega_D$  là tần số Debye phụ thuộc vào thể tích  $V$ . Ở áp suất thấp, hệ số Grüneisen của vật liệu có thể xem gần đúng là không đổi, không phụ thuộc vào sự biến thiên áp suất. Tuy nhiên, khi áp suất tăng cao, các nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm trước đây chỉ ra rằng [13], hệ số Grüneisen có xu hướng giảm dần. Để đánh giá ảnh hưởng của thể tích (và áp suất) đến hệ số Grüneisen, rất nhiều ý tưởng thú vị đã được đề xuất.

Trong [13], Graf và cộng sự đề xuất mô hình mô tả sự phụ thuộc hệ số nén  $\eta = V/V_0$  của hệ số Grüneisen dưới dạng hàm mũ bởi  $\gamma_G = \gamma_0 \eta^n$ , trong đó  $\gamma_0$  và  $V_0$  tương ứng là hệ số Grüneisen và thể tích tinh thể ở áp suất không. Giá trị của tham số  $n$  phụ thuộc vào vật liệu nghiên cứu và thông thường  $n > 0$ . Sử dụng mô hình này, nhóm tác giả đã nghiên cứu thành công hệ số Grüneisen và hệ số Debye-Waller của các kim loại đồng và vàng ở áp suất cao [13]. Gần đây, trong các nghiên cứu về các tính chất nhiệt động của sắt và các hợp kim ở áp suất cao, mô hình Grüneisen được đề xuất bởi Al'tshuler thường được sử dụng [14]. Trong mô hình Al'tshuler, hệ số Grüneisen có dạng [15]

$$\gamma_G = \gamma_\infty + (\gamma_0 - \gamma_\infty) \eta^\beta, \quad (2)$$

trong đó  $\beta = \gamma_0 / (\gamma_0 - \gamma_\infty)$ . Các giá trị của  $\gamma_0$  và  $\gamma_\infty$  được xác định từ việc làm khớp phương trình (2) với số liệu thực nghiệm.

Đối với bài toán nóng chảy, điều kiện Lindemann thường xuyên được sử dụng để ước tính nhiệt độ nóng chảy của vật liệu. Theo Lindemann, quá trình nóng chảy của vật liệu sẽ bắt đầu diễn ra khi tỉ số giữa căn bậc hai của độ dịch chuyển trung bình bình phương và khoảng cách lân cận gần nhất giữa các nguyên tử tiến đến một giá trị ngưỡng [11]. Dựa trên phương pháp trường thế trung bình cổ điển, Wang và cộng sự đã viết lại điều kiện nóng chảy Lindemann dưới dạng [16]

$$T_m = \text{const} \times V^{2/3} \theta_D^2, \quad (3)$$

trong đó  $\theta_D = \hbar \omega_D / k_B$  là nhiệt độ Debye,  $\hbar$  và  $k_B$  tương ứng là hằng số Planck thu gọn và hằng số Boltzmann.

Bằng cách lấy logarit tự nhiên hai vế phương trình (3) rồi lấy đạo hàm theo thể tích, chúng tôi thu được phương trình sau

$$\frac{\partial \ln(T_m)}{\partial V} = \frac{2}{V} \left( \frac{1}{3} - \gamma_G \right), \quad (4)$$

trong đó  $\gamma_G = -\partial \ln \theta_D / \partial \ln V$  là hệ số Grüneisen trong mô hình Debye.

Thay phương trình (2) vào phương trình (4) và thực hiện lấy tích phân, chúng tôi thu được biểu thức giải tích tường minh của nhiệt độ nóng chảy  $T_m$  phụ thuộc vào hệ số nén  $\eta = V/V_0$  dưới dạng

$$T_m = T_0 \eta^{2(1/3 - \gamma_\infty)} \exp \left[ \frac{2(\gamma_0 - \gamma_\infty)}{\beta} (1 - \eta^\beta) \right], \quad (5)$$

ở phương trình trên,  $T_0$  là nhiệt độ nóng chảy của vật liệu ở áp suất không.

Để xác định ảnh hưởng của áp suất đến nhiệt độ nóng chảy  $T_m$  chúng tôi sử dụng mối liên hệ

giữa áp suất  $P$  và hệ số nén  $\eta = V/V_0$  từ phương trình trạng thái Vinet có dạng [12]

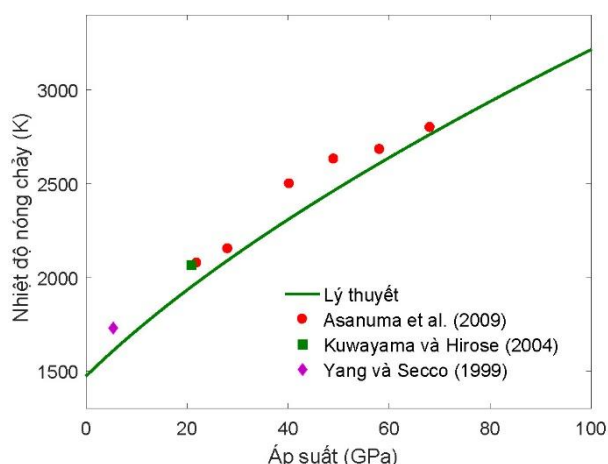
$$P = 3K_0 \eta^{-2/3} (1 - \eta^{1/3}) \exp \left[ \frac{3}{2} (K' - 1_0) (1 - \eta^{1/3}) \right], \quad (6)$$

ở đây  $K_0$  và  $K'_0$  tương ứng là hệ số nén khối đẳng nhiệt và đạo hàm bậc nhất theo áp suất của vật liệu.

Trong phần tiếp theo, dựa trên biểu thức giải tích (5) và phương trình (6), chúng tôi sẽ thực hiện khảo sát đường cong nóng chảy của hợp kim Fe-18wt%Si đến áp suất 100 GPa.

### 3. Kết quả tính số và thảo luận

Để thực hiện tính toán số, chúng ta cần biết các tham số  $\gamma_0$ ,  $\gamma_\infty$ ,  $K_0$  và  $K'_0$  của hợp kim Fe-18wt%Si. Trong công trình [17], Zang và Guyot đã cho thấy, hợp kim Fe-Si có các tính chất nhiệt động học tương tự như kim loại sắt ở áp suất và nhiệt độ cao. Vì vậy, chúng tôi sử dụng các tham  $\gamma_0$  và  $\gamma_\infty$  của kim loại sắt và có giá trị tương ứng là 1.875 và 1.305 [14]. Các giá trị này của  $\gamma_0$  và  $\gamma_\infty$  đã được Dewaele xác định từ kết quả thí nghiệm sóng shock đến áp suất 200 GPa cho kim loại sắt. Hệ số nén khối đẳng nhiệt  $K_0$  và đạo hàm bậc nhất theo áp suất  $K'_0$  của hợp kim Fe-18wt%Si có giá trị tương ứng là 172.2 ( $\pm 1.2$ ) GPa và 4.9 ( $\pm 1.0$ ) [18].

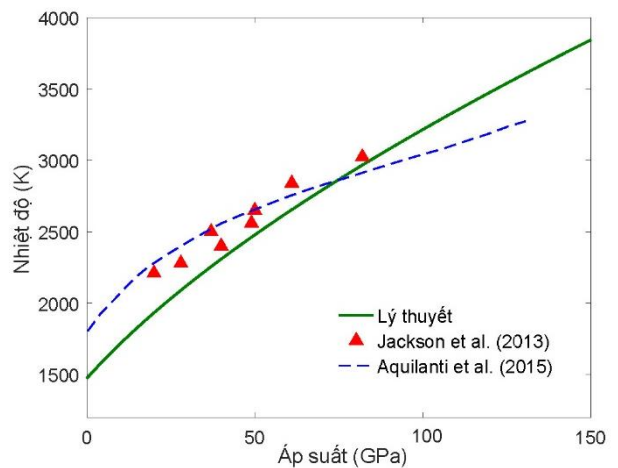


Hình 3.1. Đường cong nóng chảy của hợp kim Fe-18wt%Si.

Sử dụng phương trình (5) và (6), chúng tôi tính toán số được giá trị nhiệt độ nóng chảy của hợp kim Fe-18wt%Si đến áp suất 100 GPa. Nhiệt độ nóng chảy  $T_0$  của Fe-18wt%Si ở áp suất không có giá trị là 1473 K [8]. Trên Hình 3.1, chúng tôi biểu diễn đường cong nóng chảy  $T_m$  của hợp kim Fe-18wt%Si theo hàm của áp suất đến 100 GPa. Kết quả tính toán của chúng tôi cũng được so sánh với các số liệu thực nghiệm của Yang và Secco [8] (ký hiệu  $\blacklozenge$ ), Kuwayama và Hirose [19] (ký hiệu  $\blacksquare$ ), và nhóm Asanuma [9] (ký hiệu  $\bullet$ ). Như có thể thấy trên Hình 3.1, đường cong nóng chảy của hợp kim Fe-18wt%Si trong tính toán lý thuyết của chúng tôi khá tương thích với kết quả đo của nhóm Asanuma dựa trên sự thay đổi của hiệu suất đốt nóng tia laser và kết cấu của các mẫu thu hồi trong ô mạng để kim cương [9]. Nhiệt độ nóng chảy do Yang và Secco [8] (ký hiệu  $\blacklozenge$ ) báo cáo dựa trên sự thay đổi điện trở suất của mẫu hợp kim Fe-Si ở áp suất 5.5 GPa cũng cho kết quả khá phù hợp. Ngoài ra, chúng ta cũng có thể nhận thấy, nhiệt độ nóng chảy của Fe-18wt%Si tăng nhanh theo áp suất nhưng tốc độ tăng của nhiệt độ nóng chảy giảm dần ở áp suất cao. Thật vậy, ở áp suất  $P = 0$ , đường cong nóng chảy của Fe-18wt%Si có độ dốc là  $dT_m/dP = 26.35$  K/GPa. Trong khi đó, tại áp suất  $P = 80$  GPa, độ dốc của đường cong là 14.38 K/GPa. Thông thường, sự phức tạp của cấu trúc tinh thể và đường cong nóng chảy của các vật liệu dưới áp suất cao thường được cho là do ảnh hưởng của cấu hình electron, đặc biệt là các chuyển dời  $s-d$  trong cấu trúc điện tử [20].

Trên Hình 3.2, đường cong nóng chảy  $T_m$  của hợp kim Fe-18wt%Si được biểu diễn đến áp suất 150 GPa. Kết quả thực nghiệm về nhiệt độ nóng chảy của kim loại sắt nguyên chất của Jackson và cộng sự (sử dụng phổ Mössbauer synchrotron) [21] (ký hiệu  $\blacktriangle$ ) và Aquilanti và cộng sự (sử dụng phổ hấp thụ tia X) [22] (đường nét đứt) cũng được chúng tôi đưa vào

để so sánh. Từ Hình 3.2 có thể nhận thấy, đường cong nóng chảy của hợp kim Fe-18wt%Si trong tính toán của chúng tôi có giá trị gần tương đương với nhiệt độ nóng chảy thực nghiệm của kim loại sắt nguyên chất. Sự khác biệt xuất hiện rõ chủ yếu ở vùng áp suất thấp (nhỏ hơn 30 GPa). Điều này cũng phù hợp với nhận định của Zang và Guyot về sự tương đồng các tính chất nhiệt động học của hợp kim Fe-Si và kim loại sắt ở áp suất và nhiệt độ cao [17].



**Hình 3.2.** Nhiệt độ nóng chảy của Fe-18wt%Si và kim loại sắt nguyên chất ở áp suất cao.

#### 4. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã trình bày một cách tiếp cận đơn giản để đánh giá ảnh hưởng của áp suất đến nhiệt độ nóng chảy của hợp kim Fe-18wt%Si. Dựa trên điều kiện nóng chảy Lindemann và hệ số Grüneisen trong mô hình Debye, chúng tôi đã xây dựng được biểu thức giải tích tương minh phụ thuộc hệ số nén của nhiệt độ nóng chảy  $T_m$ . Kết hợp với phương trình trạng thái Vinet, chúng tôi đã khảo sát nhiệt độ nóng chảy của hợp kim Fe-18wt%Si đến áp suất 100 GPa. Kết quả lý thuyết cho thấy sự phù hợp khá tốt với các số liệu thực nghiệm thu thập được. Để có thể nghiên cứu được đường cong nóng chảy của hợp kim Fe-18wt%Si ở áp suất cao hơn, chúng tôi cho rằng, điều kiện nóng chảy Lindemann cần kết hợp thêm thừa số cấu trúc vùng năng lượng để vượt qua được các giới hạn của nó.

## Tài liệu tham khảo

- [1] H. K. Hieu and N. N. Ha, "High pressure melting curves of silver, gold and copper," *AIP Advances*, vol. 3, no. 11, p. 112125, 2013.
- [2] S. Anzellini, A. Dewaele, M. Mezouar, P. Loubeyre, and G. Morard, "Melting of Iron at Earth's Inner Core Boundary Based on Fast X-ray Diffraction," *Science*, vol. 340, no. 6131, pp. 464–466, 2013.
- [3] Y. Fei, "Melting Earth's Core," *Science*, vol. 340, no. 6131, pp. 442–443, 2013.
- [4] J. H. N. & N. C. Holmes, "Melting of iron at the physical conditions of the Earth's core," *Nature*, vol. 427, pp. 339–342, 2004.
- [5] Y. Ping, F. Coppari, D. G. Hicks, B. Yaakobi, D. E. Fratanduono, S. Hamel, J. H. Eggert, J. R. Rygg, R. F. Smith, D. C. Swift, D. G. Braun, T. R. Boehly, and G. W. Collins, "Solid Iron Compressed Up to 560 GPa," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, no. 6, p. 065501, Aug. 2013.
- [6] D. Santamaría-Pérez, M. Ross, D. Errandonea, G. D. Mukherjee, M. Mezouar, and R. Boehler, "X-ray diffraction measurements of Mo melting to 119 GPa and the high pressure phase diagram," *J. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 12, 2009.
- [7] G. Weck, V. Recoules, J.-A. Queyroux, F. Datchi, J. Bouchet, S. Ninet, G. Garbarino, M. Mezouar, and P. Loubeyre, "Determination of the melting curve of gold up to 110 GPa," *Phys. Rev. B*, vol. 101, no. 1, p. 014106, Jan. 2020.
- [8] H. Yang and R. A. Secco, "Melting boundary of Fe-17%Si up to 5.5 GPa and the timing of core formation," *Geophysical Research Letters*, vol. 26, no. 2, pp. 263–266, 1999.
- [9] H. Asanuma, E. Ohtani, T. Sakai, H. Terasaki, S. Kamada, T. Kondo, and T. Kikegawa, "Melting of iron-silicon alloy up to the core-mantle boundary pressure: implications to the thermal structure of the Earth's core," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 37, no. 6, pp. 353–359, 2010.
- [10] J.-F. Lin, A. J. Campbell, D. L. Heinz, and G. Shen, "Static compression of iron-silicon alloys: Implications for silicon in the Earth's core," *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 108, no. B1, 2003.
- [11] F. A. Lindemann, "The calculation of molecular vibration frequencies," *Physik. Z.*, vol. 11, pp. 609–612, 1910.
- [12] P. Vinet, J. Ferrante, J. H. Rose, and J. R. Smith, "Compressibility of solids," *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 92, no. B9, pp. 9319–9325, 1987.
- [13] M. J. Graf, C. W. Greeff, and J. C. Boettger, "High-Pressure Debye-Waller and Grüneisen Parameters of Gold and Copper," *AIP Confer. Proc.*, vol. 706, no. 1, pp. 65–68, 2004.
- [14] A. Dewaele, P. Loubeyre, F. Occelli, M. Mezouar, P. I. Dorogokupets, and M. Torrent, "Quasihydrostatic Equation of State of Iron above 2 Mbar," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 21, p. 215504, Nov. 2006.
- [15] L. V. Al'tshuler, S. E. Brusnikin, and E. A. Kuz'menkov, "Isotherms and Grüneisen functions for 25 metals," *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, vol. 28, no. 1, pp. 129–141, 1987.
- [16] Y. Wang, R. Ahuja, and B. Johansson, "Melting of iron and other metals at earth's core conditions: A simplified computational approach," *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 1, p. 014104, Nov. 2001.
- [17] J. Zhang and F. Guyot, "Thermal equation of state of iron and Fe<sub>0.91</sub>Si<sub>0.09</sub>," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 26, no. 3, pp. 206–211, 1999.
- [18] E. Edmund, "The Elasticity of Iron Alloys at Extreme Conditions," Sorbonne Université, 2018.
- [19] Y. Kuwayama and K. Hirose, "Phase relations in the system Fe-FeSi at 21 GPa," *American Mineralogist*, vol. 89, no. 2–3, pp. 273–276, 2004.
- [20] H. K. Hieu, "Systematic prediction of high-pressure melting curves of transition metals," *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 16, p. 163505, 2014.
- [21] J. M. Jackson, W. Sturhahn, M. Lerche, J. Zhao, T. S. Toellner, E. E. Alp, S. V. Sinogeikin, J. D. Bass, C. A. Murphy, and J. K. Wicks, "Melting of compressed iron by monitoring atomic dynamics," *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 362, pp. 143–150, 2013.
- [22] G. Aquilanti, A. Trapananti, A. Karandikar, I. Kantor, C. Marini, O. Mathon, S. Pascarelli, and R. Boehler, "Melting of iron determined by X-ray absorption spectroscopy to 100 GPa," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 112, no. 39, pp. 12042–12045, 2015.