

# Đường cong nóng chảy của kim loại crôm ở áp suất cao

## Melting curve of chromium metal at high pressure

Huỳnh Mai Thuận<sup>a</sup>, Hồ Khắc Hiếu<sup>b,c,\*</sup>  
Huyh Mai Thuan<sup>a</sup>, Ho Khắc Hieu<sup>b,c,\*</sup>

<sup>a</sup>Trường Hermann Gmeiner Đà Nẵng, Đà Nẵng, Việt Nam

<sup>a</sup>Danang Hermann Gmeiner High School, Danang, Vietnam

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

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

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

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

Ngày nhận bài: 04/11/2023, ngày phản biện xong: 21/11/2023, ngày chấp nhận đăng: 29/11/2023

### Tóm tắt

Trong bài báo này, ảnh hưởng của áp suất đến đường cong nóng chảy của kim loại crôm được chúng tôi nghiên cứu dựa trên phương pháp thống kê mômen trong cơ học thống kê. Cách tiếp cận này cho phép chúng tôi tính đến ảnh hưởng phi điều hòa do dao động nhiệt của mạng tinh thể ở nhiệt độ cao. Sử dụng thế Lennard-Jones ( $m-n$ ) để mô tả thế năng tương tác giữa các nguyên tử, chúng tôi thực hiện tính số cho tinh thể crôm trong khoảng áp suất từ 0 đến 150 GPa. Đường cong nóng chảy của crôm có thể được làm khớp tốt (trong gần đúng bình phương tối thiểu) với hàm bậc ba của áp suất  $T_m(P) = 2298,8 + 23,186P - 5,57 \times 10^{-2}P^2 + 1,23 \times 10^{-4}P^3$ . Kết quả lý thuyết của chúng tôi được so sánh với các số liệu thực nghiệm cũng như tính toán từ lý thuyết phiếm hàm mật độ cho thấy sự phù hợp tốt nhất là đến áp suất 124 GPa. Nghiên cứu này cho thấy phương pháp thống kê mômen có thể được sử dụng hiệu quả để nghiên cứu ảnh hưởng của áp suất đến nhiệt độ nóng chảy của vật liệu.

*Từ khóa:* Đường cong nóng chảy; Áp suất cao; Thống kê mômen; Crôm; Điều kiện Lindemann.

### Abstract

In this work, the pressure effects on melting curve of chromium metal are studied based on the statistical moment method in statistical mechanics. This approach allows us to take into account the anharmonicity caused by thermal lattice vibrations of the crystal. By using the Lennard-Jones ( $m-n$ ) potential to describe the interaction between two nearest-neighbor atoms, we perform numerical calculations for chromium in the pressure range from 0 to 150 GPa. Melting curve of chromium can be best-fitted with the third order polynomial  $T_m(P) = 2298,8 + 23,186P - 5,57 \times 10^{-2}P^2 + 1,23 \times 10^{-4}P^3$  in the least-square approximations. Our theoretical calculations are compared with those of available experimental measurements and density-functional theory calculations showing the good agreements up to at least 124 GPa. This study shows that the statistical moment method can be effectively used to study the influence of pressure on melting point of materials.

*Keywords:* Melting curve; High pressure; Statistical moment method; Chromium; Lindemann criterion

©2023 Bản quyền thuộc Đại học Duy Tân

\*Tác giả liên hệ: Hồ Khắc Hiếu

Email: hieuhk@duytan.edu.vn

## 1. Mở đầu

Nghiên cứu các tính chất vật lý nói chung và các tính chất nhiệt động nói riêng của vật liệu dưới áp suất cao là một trong những hướng nghiên cứu thú vị của vật lý, đặc biệt là trong các lĩnh vực địa vật lý, vật lý hành tinh, lý thuyết chất rắn và vật lý hạt nhân. Crôm (Cr) là một trong những nguyên tố thuộc các kim loại chuyển tiếp 3d với cấu hình electron  $[Ar]3d^54s^1$ . Kim loại Cr có đặc tính là cứng, giòn và khả năng chống ăn mòn cao. Vì lý do này, crôm thường được sử dụng làm chất phụ gia chính trong thép không gỉ và trong các quá trình luyện kim khác. Ở điều kiện thường tinh thể Cr có cấu trúc lập phương tâm khối (BCC) và ổn định cho đến hơn 140 GPa [1]. Sự chuyển pha của crôm từ BCC sang cấu trúc lục giác xếp chặt (HCP) được dự đoán diễn ra ở áp suất 7–12,5 Mbar [2].

Khác với các kim loại chuyển tiếp khác, có khá ít các nghiên cứu về tính chất cơ-nhiệt động của Cr ở áp suất và nhiệt độ cao. Các nghiên cứu nén tĩnh đầu tiên được thực hiện cho Cr ở nhiệt độ phòng với áp suất tối đa đến 10 GPa [3]. Năm 2001, sử dụng ô mạng đế kim cương (Diamond anvil cell – DAC) được đốt nóng bằng laser, nhóm Errandonea và cộng sự [4] đã thu được đường cong nóng chảy của Cr đến áp suất 60 GPa và nhiệt độ 2600 K. Gần đây, nhóm Anzellini và cộng sự [5] dựa trên phép đo nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction – XRD) (đến áp suất 131 GPa và nhiệt độ 4500 K) và tính toán phiếm hàm mật độ (Density-functional theory – DFT) đã xây dựng giản đồ pha, đường cong nóng chảy và phương trình trạng thái của Cr dưới áp suất cao. Ngoài ra, trong năm 2022, dựa trên phương pháp mô phỏng động học phân tử lượng tử, Baty và cộng sự đã thiết lập được giản đồ pha của kim loại Cr đến áp suất 2,5 TPa [6]. Tuy vậy, trong hiểu biết của chúng tôi, chưa có nghiên cứu lý thuyết nào được thực hiện để nghiên cứu ảnh hưởng của áp suất đến đường cong nóng chảy của Cr.

Trong bài báo này, nhiệt độ nóng chảy của kim loại crôm dưới áp suất cao sẽ được chúng tôi nghiên cứu dựa trên việc kết hợp điều kiện nóng chảy Lindemann và phương pháp mômen thống kê (PPTKMM) trong cơ học thống kê. PPTKMM có ưu điểm là có kể đến tính phi điều hòa của các dao động nhiệt ở nhiệt độ cao. Nội dung còn lại của bài báo này được chúng tôi cấu trúc như sau. Trong Phần II, chúng tôi trình bày tóm lược về điều kiện nóng chảy Lindemann cũng như các kết quả liên quan rút ra từ PPTKMM. Sử dụng kết quả giải tích thu được ở Phần II, chúng tôi thực hiện tính số phương trình trạng thái và đường cong nóng chảy cho kim loại crôm đến áp suất 150 GPa trong Phần III. Thảo luận chi tiết về các kết quả tính số cũng được chúng tôi trình bày trong phần này. Cuối cùng là phần kết luận của nghiên cứu được đưa ra trong Phần IV.

## 2. Phương pháp tiếp cận

Trong công trình “*The calculation of molecular vibration frequencies*” nhà vật lý Lindemann đã đề xuất giới hạn nóng chảy với ý tưởng là vật liệu bắt đầu nóng chảy khi tỉ số  $\xi_m = \sqrt{\langle u^2 \rangle} / r$  giữa căn bậc hai của độ dịch chuyển bình phương trung bình (MSD) và khoảng cách lân cận gần nhất giữa hai nguyên tử đạt đến một giá trị tới hạn [7]. Luận điểm này sau đó được gọi là giới hạn Lindemann về nóng chảy hay điều kiện nóng chảy Lindemann của tinh thể. Điều kiện này xuất phát từ sự tăng biên độ dao động nhiệt của nguyên tử khi nhiệt độ tăng. Khi nhiệt độ tăng đến giá trị nhiệt độ nóng chảy thì dao động của nguyên tử tại nút mạng cũng sẽ đạt đến một giá trị tới hạn. Như vậy, dựa vào điều kiện Lindemann, chúng ta có thể ước lượng được nhiệt độ nóng chảy của một vật liệu nếu biết được MSD và khoảng cách lân cận gần nhất giữa các nguyên tử.

PPTKMM là một trong những phương pháp hiệu quả trong cơ học thống kê để nghiên cứu các tính chất nhiệt động và cơ học của vật liệu

[8,9]. Sử dụng PPTKMM, các tác giả Tăng & Hùng đã xây dựng được biểu thức giải tích của khoảng cách lân cận giữa các nguyên tử  $r(T)$  và MSD  $\langle u^2 \rangle$  của các tinh thể có cấu trúc lập phương [10]. Các đại lượng nhiệt động này có dạng lần lượt là

$$r(T) = y_0(T) + r_0, \quad (1)$$

trong đó  $y_0(T) \approx \sqrt{2\gamma\theta^2 A/3k^3}$  là độ dời của nguyên tử khỏi nút mạng tại nhiệt độ  $T$ ,  $r_0$  là khoảng cách lân cận gần nhất giữa hai nguyên tử ở 0 K,  $A = a_1 + \frac{\gamma^2\theta^2}{k^4}a_2 + \frac{\gamma^3\theta^3}{k^6}a_3 + \frac{\gamma^4\theta^4}{k^8}a_4 + \frac{\gamma^5\theta^5}{k^{10}}a_5 + \frac{\gamma^6\theta^6}{k^{12}}a_6$  với các hệ số  $a_i$  ( $i = \overline{1,6}$ ) có dạng như ở tài liệu [10]; và

$$\langle u^2 \rangle = y_0^2 + \theta A_1 + \frac{\theta}{k}(X - 1), \quad (2)$$

với

$$A_1 = \frac{1}{k} \left[ 1 + \frac{2\gamma^2\theta^2}{k^4} \left( 1 + \frac{X}{2} \right) (X + 1) \right], \quad (3)$$

và  $x = \hbar\omega/2\theta$ ,  $X = x \coth x$ ,  $\theta = k_B T$  ( $k_B$  là hằng số Boltzmann),  $m$  là khối lượng nguyên tử.

Các đại lượng  $k$  và  $\gamma$  được xác định bởi [10]

$$k = \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2 \varphi_{i0}}{\partial u_i^2} = m\omega^2, \quad (4)$$

$$\gamma = \frac{1}{12} \left\{ \sum_i \left[ \left( \frac{\partial^4 \varphi_{i0}}{\partial u_{ix}^4} \right)_{eq} + 6 \left( \frac{\partial^4 \varphi_{i0}}{\partial u_{ix}^2 \partial u_{iy}^2} \right)_{eq} \right] \right\},$$

trong đó  $\varphi(r)$  là thế năng tương tác giữa các nguyên tử.

Như vậy, từ các biểu thức (1)-(4), chúng ta có thể xác định được tỉ số  $\xi = \sqrt{\langle u^2 \rangle(T)}/r(T)$  tại nhiệt độ  $T$  bất kỳ. Để xác định được nhiệt độ nóng chảy của vật liệu ở áp suất  $P$ , chúng tôi đưa ra giả thuyết là giá trị tới hạn  $\xi_m = \sqrt{\langle u^2 \rangle}/r$  không thay đổi theo áp suất [11,12]. Giả thuyết này xuất phát từ ý tưởng là khi vật liệu bị nén áp suất cao thì khoảng cách lân cận gần nhất giữa các nguyên tử và sự dao động của nguyên tử tại nút mạng đều bị hạn chế. Khi đó, sử dụng kết quả tỉ số giới hạn  $\xi_{m0} = \sqrt{\langle u^2 \rangle(T_m)}/r(T_m)$  (với nhiệt độ nóng chảy  $T_m$  ở áp suất không lấy từ thực nghiệm) chúng tôi tính số được giá trị nhiệt độ nóng chảy của vật liệu ở áp suất  $P \neq 0$ .

Sử dụng PPTKMM, tỉ số Lindemann  $\xi_m(P, T)$  tại áp suất  $P$  và nhiệt độ  $T$  có thể được xác định bởi

$$\xi_m(P, T) = \frac{\sqrt{\langle u^2 \rangle(P, T)}}{r(P, T)}, \quad (5)$$

trong đó  $\langle u^2 \rangle(P, T)$  và  $r(P, T)$  tương ứng là MSD và khoảng cách lân cận gần nhất giữa các nguyên tử tại áp suất  $P$  và nhiệt độ  $T$ .

Hàm  $\langle u^2 \rangle(P, T)$  có dạng [13]

$$\langle u^2 \rangle(P, T) = \langle u \rangle^2(P, T) + \theta A_1(P, T) + \frac{\theta}{k(P, 0)}(X - 1). \quad (6)$$

Giá trị  $r(P, T)$  có thể được xác định bởi

$$r(P, T) = r(P, 0) + y_0(P, T), \quad (7)$$

với  $y_0(P, T) = \sqrt{\frac{2\gamma(P, 0)\theta^2}{3k^3(P, 0)} A(P, T)}$  là độ dãn của nguyên tử khối nút mạng ở áp suất  $P$  và nhiệt độ

$T$ ,  $\gamma(P, 0)$ ,  $k(P, 0)$ ,  $r(P, 0)$  được tính ở áp suất  $P$  và nhiệt độ  $T = 0$  K.

Ở đây chú ý rằng, để xác định khoảng cách lân cận gần nhất  $r(P, 0)$  tại áp suất  $P$  và nhiệt độ 0 K chúng tôi giải phương trình trạng thái trong PPTKMM sau [9]

$$Pv = -r \left[ \frac{1}{3} \frac{\partial u_0}{\partial r} + \theta X \frac{1}{2k} \frac{\partial k}{\partial r} \right], \quad (8)$$

trong đó  $v = V/N$ .

Như vậy, để xác định nhiệt độ nóng chảy của vật liệu ở áp suất  $P \neq 0$ , đầu tiên chúng tôi sử dụng PPTKMM để xác định giá trị của MSD và khoảng cách lân cận gần nhất giữa hai nguyên tử của vật liệu tại nhiệt độ nóng chảy  $T_m$  thực nghiệm ở áp suất  $P = 0$ ; và từ đó tính được tỉ số giới hạn Lindemann  $\xi_{m0} = \sqrt{\langle u^2 \rangle(T_m)} / r(T_m)$ . Dựa trên tỉ số Lindemann có được, giá trị nhiệt độ nóng chảy của vật liệu tại các áp suất khác nhau sẽ được xác định dựa trên các hàm giải tích của MSD và khoảng cách lân cận gần nhất giữa hai nguyên tử trong PPTKMM.

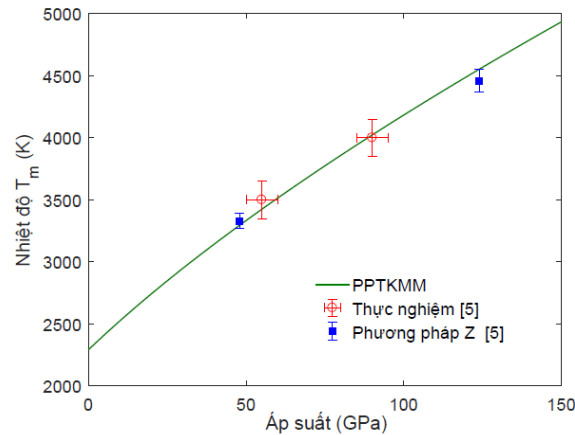
### 3. Kết quả tính số và thảo luận

Trong phần này, chúng tôi sẽ thực hiện tính số nhiệt độ nóng chảy của kim loại Cr trong khoảng áp suất từ 0 đến 150 GPa. Trong khoảng áp suất này cấu trúc BCC của kim loại Cr vẫn ổn định [5]. Để đơn giản, chúng tôi giả thiết thế năng tương tác giữa các nguyên tử Cr có thể được mô tả bởi thế Lennard-Jones ( $m-n$ ) như sau [14]

$$\varphi(r) = \frac{D}{n-m} \left[ m \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n - n \left( \frac{\sigma}{r} \right)^m \right], \quad (16)$$

trong đó  $\sigma$  là khoảng cách giữa các nguyên tử khi hệ ở trạng thái cân bằng,  $D$  là năng lượng phân ly. Giá trị tham số thế của tinh thể Cr được cho bởi  $\sigma = 2,4950$  Å,  $D/k_B = 12117,91$  K,  $n = 7,12$  và  $m = 4,30$  [14].

Ở áp suất  $P = 0$ , kim loại Cr nóng chảy ở nhiệt độ 2180 K. Sử dụng các công thức (1)-(2) chúng tôi xác định được khoảng lân cận gần nhất  $r(0, 2180\text{K})$  và MSD  $\langle u^2 \rangle(0, 2180\text{K})$  và từ đó tính được tỉ số giới hạn Lindemann tại áp suất không và nhiệt độ nóng chảy 2180 K là  $\xi_{m0} = 0,0613$ . Tại áp suất  $P \neq 0$ , sử dụng khoảng lân cận gần nhất  $r(P, 0)$  và  $r(P, T)$  chúng tôi xác định được giá trị của  $\gamma(P, 0)$ ,  $k(P, 0)$ , và từ đó là  $\langle u^2 \rangle(P, T)$ . Giải số phương trình (5) với  $\xi_m(P, T) = \xi_{m0}$ , chúng tôi xác định được nhiệt độ nóng chảy của kim loại Cr ở các áp suất khác nhau.



**Hình 1.** Sự phụ thuộc áp suất của đường cong nóng chảy của kim loại crôm.

Trên Hình 1, chúng tôi biểu diễn sự phụ thuộc áp suất của đường cong nóng chảy của Cr đến 150 GPa. Ở hình này, ngoài kết quả của PPTKMM, giá trị nhiệt độ nóng chảy thực nghiệm và tính toán mô phỏng DFT từ phương pháp Z cũng được hiển thị để so sánh [5]. Từ Hình 1 có thể nhận thấy, khi áp suất tăng, nhiệt độ nóng chảy của kim loại crôm tăng nhanh theo áp suất. Trong khoảng áp suất từ 0–150 GPa, nhiệt độ nóng chảy tăng từ 2292 K đến 4935 K. Độ dốc ban đầu của đường cong nóng chảy trong tính toán của chúng tôi là  $dT_m/dP = 24,19$  K/GPa. Tại áp suất 150 GPa, độ dốc nóng chảy giảm và có giá trị  $dT_m/dP = 20,00$  K/GPa. Trong khoảng áp suất mà chúng tôi xem xét, đường cong lý thuyết có thể được làm khớp tốt (trong gần đúng bình phương tối thiểu) theo phương trình bậc ba của áp suất sau  $T_m(P) = 2298,8 + 23,186P - 5,57 \times 10^{-2}P^2 + 1,23 \times 10^{-4}P^3$

Ngoài ra chúng ta cũng có thể nhận thấy, kết quả tiên đoán lý thuyết của PPTKMM phù hợp tốt với các giá trị thực nghiệm cũng như mô phỏng DFT đến áp suất 124 GPa. Cụ thể, giá trị nhiệt độ nóng chảy thực nghiệm tại áp suất  $(55 \pm 5)$  GPa và  $(90 \pm 5)$  GPa tương ứng là  $(3500 \pm 150)$  K và  $(4000 \pm 150)$  K [5]. Điểm nóng chảy của Cr theo tính toán DFT sử dụng phương pháp Z tại 47,9 GPa và 124 GPa tương ứng là  $(3330 \pm 125)$  K và  $(4460 \pm 187,5)$  K [5]. Trong khi đó, kết quả PPTKMM tại các áp suất 47,9 GPa, 55

GPa và 90 GPa và 124 GPa tương ứng là 3295 K, 3425 K, 4023,69 K và 4554 K. Sai số giữa tiên đoán từ PPTKMM và thực nghiệm về nhiệt độ nóng chảy của Cr chỉ dưới 2%. Chênh lệch giữa tính toán của chúng tôi và giá trị tính từ phương pháp Z cũng dưới 2%.

#### 4. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một cách tiếp cận đơn giản dựa trên sự kết hợp giữa PPTKMM với điều kiện nóng chảy Lindemann để nghiên cứu ảnh hưởng của áp suất đến đường cong nóng chảy của kim loại crôm. Sử dụng thế Lennard-Jones ( $m-n$ ) mô tả thế năng tương tác giữa các nguyên tử, chúng tôi thực hiện tính số nhiệt độ nóng chảy cho kim loại crôm trong khoảng áp suất từ 0 GPa đến 150 GPa. Trong gần đúng bình phương tối thiểu, đường cong nóng chảy của Cr có thể được làm khớp tốt với hàm bậc ba của áp suất  $T_m(P) = 2298,8 + 23,186P - 5,57 \times 10^{-2}P^2 + 1,23 \times 10^{-4}P^3$ . Kết quả tính toán lý thuyết của chúng tôi được so sánh với các số liệu thực nghiệm và mô phỏng DFT thu thập được cho thấy sự phù hợp tốt. Nghiên cứu này cho thấy PPTKMM có thể được sử dụng hiệu quả để nghiên cứu nhiệt độ nóng chảy của các vật liệu ở áp suất cao.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] McQueen, R., Marsh, S., Taylor, J., Fritz, J., and Carter, W. (1970). *High-Velocity Impact*

*Phenomena, chap. VII—The Equation of State of Solids from Shock Wave Studies* (Academic Press, pp. 293-417).

- [2] Söderlind, P., Ahuja, R., Eriksson, O., Johansson, B., and Wills, J.M. (1994). “Theoretical predictions of structural phase transitions in Cr, Mo, and W”. *Phys. Rev. B* *49*, 9365–9371. 10.1103/PhysRevB.49.9365.
- [3] Ming, L., and Manghnani, M.H. (2008). “Isothermal compression of bcc transition metals to 100 kbar”. *Journal of Applied Physics* *49*, 208–212. 10.1063/1.324325.
- [4] Errandonea, D., Schwager, B., Ditz, R., Gessmann, C., Boehler, R., and Ross, M. (2001). “Systematics of transition-metal melting”. *Phys. Rev. B* *63*, 132104. 10.1103/PhysRevB.63.132104.
- [5] Anzellini, S., Errandonea, D., Burakovsky, L., Proctor, J.E., Turnbull, R., and Beavers, C.M. (2022). “Characterization of the high-pressure and high-temperature phase diagram and equation of state of chromium”. *Scientific Reports* *12*, 6727. 10.1038/s41598-022-10523-2.
- [6] Baty, S.R., Burakovsky, L., Luscher, D.J., Sjue, S.K., and Errandonea, D. (2022). “Ab Initio Phase Diagram of Chromium to 2.5 TPa”. *Applied Sciences* *12*, 7844. 10.3390/app12157844.
- [7] Lindemann, F.A. (1910). “The calculation of molecular vibration frequencies”. *Physik. Z* *11*, 609–612.
- [8] Masuda-Jindo, K., Hung, V.V., and Tam, P.D. (2003). “Thermodynamic quantities of metals investigated by an analytic statistical moment method”. *Phys. Rev. B* *67*, 094301. 10.1103/PhysRevB.67.094301.
- [9] Tang, N., and Hung, V.V. (1990). “Investigation of the Thermodynamic Properties of Anharmonic Crystals by the Momentum Method. III. Thermodynamic Properties of the Crystals at Various Pressures”. *Phys. Stat. Sol. (b)* *162*, 371–377. 10.1002/pssb.2221620206.
- [10] Tang, N., and Hung, V.V. (1988). “Investigation of the Thermodynamic Properties of Anharmonic Crystals by the Momentum Method. I. General Results for Face-Centred Cubic Crystals”. *Phys. Stat. Sol. (b)* *149*, 511–519. 10.1002/pssb.2221490212.
- [11] Hieu, H.K. (2014). “Systematic prediction of high-pressure melting curves of transition metals”. *Journal of Applied Physics* *116*, 163505. 10.1063/1.4899511.
- [12] Nghia, N.V., Chinh, N.D., and Hieu, H.K. (2022). “Theoretical prediction of melting curves of gold and silver up to pressure 150 GPa”. *Vacuum* *202*, 111189. 10.1016/j.vacuum.2022.111189.
- [13] Nghia, N.V., Hieu, H.K., and Phuong, D.D. (2022). “Equation-of-state and melting curve of solid neon and argon up to 100 GPa”. *Vacuum* *196*, 110725. 10.1016/j.vacuum.2021.110725.
- [14] Magomedov, M.N. (2006). “The calculation of the parameters of the Mie-Lennard-Jones potential”. *High Temp.* *44*, 513–529. 10.1007/s10740-006-0064-5.