UED Journal of Social Sciences, Humanities & Education - ISSN: 1859 - 4603

TẠP CHÍ KHOA HỌC XÃ HỘI, NHÂN VĂN VÀ GIÁO DỤC

TÍNH TOÁN NHIỆT ĐỘNG HỌC CÁC THAM SỐ TỰ KHUẾCH TÁN TRONG KIM LOẠI SẮT

Nguyễn Bá Tư[a], Trần Thị Hải[a], Hồ Khắc Hiếu[b*]

Nhận bài:
06 – 04 – 2019
Chấp nhận đăng:
25 – 06 – 2019
http://jshe.ued.udn.vn/

Tóm tắt: Trong bài báo này, dựa trên mô hình cBΩ của nhiệt động học, chúng tôi nghiên cứu quá trình tự khuếch tán trong kim loại sắt. Chúng tôi đã xây dựng biểu thức giải tích của một số đại lượng khuếch tán như hệ số tự khuếch tán, năng lượng tự do Gibbs kích hoạt, thể tích kích hoạt, entropy kích hoạt, enthalpy kích hoạt. Thực hiện tính toán số hệ số tự khuếch tán của kim loại sắt (pha α), chúng tôi nhận được kết quả phù hợp tốt với số liệu thực nghiệm. Điều này khẳng định sự đúng đắn của mô hình cBΩ trong nghiên cứu hiện tượng tự khuếch tán của kim loại sắt. Đồng thời, chúng tôi cũng xác định được giá trị của các đại lượng tự khuếch tán trong khoảng nhiệt độ từ 500 K đến 1200 K. Kết quả cho thấy, các tham số tự khuếch tán trong kim loại sắt thay đổi khá chậm theo nhiệt độ.

Từ khóa: tự khuếch tán; hệ số khuếch tán; khuyết tật điểm; mô hình cBΩ; kim loại sắt.

1. Giới thiệu

Kim loại sắt là một trong các vật liệu có nhiều ứng dụng trong đời sống. Gần đây, sắt còn được tập trung nghiên cứu trong chế tạo các pin thế hệ mới [1], [2]. Các tính chất nhiệt động của sắt ở áp suất và nhiệt độ cao cung cấp dữ liệu quan trọng cho các nghiên cứu về tính chất động lực, tính chất từ, sự hình thành và tiến hóa của Trái đất [3], [4]. Thông tin về quá trình tự khuếch tán của sắt giúp các nhà địa vật lí hiểu và mô hình hóa các hoạt động địa chất [5]. Ngoài ra, quá trình khuếch tán còn liên quan trực tiếp đến chuyển động biên hạt và chuyển pha cấu trúc của các kim loại và hợp kim. Do đó, khảo sát quá trình khuếch tán có thể giúp nghiên cứu tính bền vững cũng như điều khiển quá trình tổng hợp vật liệu nền [6]. Vì vậy, nghiên cứu các tính chất nhiệt động, đặc biệt là tính chất khuếch tán, tự khuếch tán của sắt có ý nghĩa quan trọng.

Ở điều kiện thường, sắt có cấu trúc lập phương tâm khối (pha α) và quá trình chuyển pha sang cấu trúc lập phương tâm diện (pha γ) xảy ra ở nhiệt độ khoảng 1200 K [7]. Trong bài báo này, dựa trên mô hình $cB\Omega$ trong nhiệt động học [8] chúng tôi nghiên cứu quá trình tự khuếch tán trong kim loại sắt ở pha α (α-sắt). Các biểu thức giải tích của một số đại lượng khuếch tán như hệ số khuếch tán, thể tích kích hoạt, entropy kích hoạt, enthalpy kích hoạt sẽ được tính toán số và so sánh với số liệu thực nghiệm thu thập được để kiểm nghiệm lí thuyết.

[a]*Trường Đại học Hồng Đức, Thanh Hóa*
[b]*Trường Đại học Duy Tân*
**** Tác giả liên hệ***
Hồ Khắc Hiếu
Email: hieuhk@gmail.com

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Mô hình cBΩ

Đối với quá trình tự khuếch tán của một cơ chế khuếch tán đơn, hệ số khuếch tán D có thể được mô tả bởi phương trình Arrhenius như sau [8]:

$$D = f.g.a^2\nu \exp\left(-\frac{g^{act}}{k_B T}\right), \quad (1)$$

trong đó, f là hệ số tương quan phụ thuộc vào dạng cấu trúc và cơ chế khuếch tán, g là hệ số hình học, a là bước nhảy có giá trị cỡ hằng số mạng, ν là tần số nhảy tương ứng có giá trị cỡ tần số Debye ν_D, k_B là hằng số Boltzmann và g^{act} là năng lượng tự do Gibbs kích hoạt. Năng lượng kích hoạt g^{act} là tổng năng lượng của các quá hình thành (g^f) và chuyển dịch (g^m) khuếch tán.

Đại lượng này phụ thuộc vào nhiệt độ T và áp suất P theo phương trình:

$$\begin{aligned} g^{act} &= h^{act} - Ts^{act} \\ &= \varepsilon^{act} - Ts^{act} + Pv^{act}, \end{aligned} \quad (2)$$

trong đó: h^{act} là enthalpy kích hoạt, ε^{act} là năng lượng kích hoạt và $\varepsilon^{act} \approx h^{act}$ ở điều kiện thường, s^{act} entropy kích hoạt và v^{act} là thể tích kích hoạt của quá trình khuếch tán.

Trong mô hình nhiệt động học *cB*Ω, năng lượng tự do Gibbs kích hoạt g^{act} liên hệ với tính chất khối của vật liệu bởi phương trình [8]:

$$g^{act} = c^{act} B\Omega, \quad (3)$$

trong đó, B là môđun nén khối đẳng nhiệt, Ω là thể tích trung bình của nguyên tử và c^{act} là đại lượng không thứ nguyên, được xem là hằng số, không phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất.

2.2. Một số đại lượng khuếch tán

Từ phương trình (2), chúng ta có thể thiết lập được biểu thức các tính chất nhiệt động của khuyết tật điểm như thể tích kích hoạt v^{act}, entropy kích hoạt s^{act} và enthalpy kích hoạt h^{act} của quá trình khuếch tán như sau:

$$v^{act} = -\left(\frac{\partial g^{act}}{\partial P}\right)_T = c^{act}\Omega\left\{\left.\frac{\partial B}{\partial P}\right|_T - 1\right\}, \quad (4)$$

$$s^{act} = -\left(\frac{\partial g^{act}}{\partial T}\right)_P = c^{act}\Omega\left\{\left.\frac{\partial B}{\partial T}\right|_P + \beta B\right\}, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} h^{act} &= g^{act} + Ts^{act} \\ &= c^{act}\Omega\left(B - T\beta B - T\left.\frac{\partial B}{\partial T}\right|_P\right), \end{aligned} \quad (6)$$

trong đó, $\beta = \Omega^{-1}\left(\partial\Omega/\partial T\right)_P$ là hệ số giãn nở nhiệt khối của vật liệu.

Để xác định các tham số khuyết tật điểm bằng mô hình *cB*Ω, chúng ta cần xác định được hằng số c^{act} dựa trên dữ liệu đo thực nghiệm hệ số khuếch tán. Trong trường hợp chỉ có một giá trị khuếch tán thực nghiệm D_1 được đo ở nhiệt độ T_1 (hay áp suất P_1), tham số c^{act} có thể được xác định từ phương trình (1) khi chúng ta biết thừa số $fga^2\nu$. Cách tính này thường sẽ gặp sai số lớn và yêu cầu phải có đầy đủ thông tin về các đại lượng *f*, *g*, *a* và *v*. Trường hợp khi chúng ta đã biết hệ số khuếch tán thực nghiệm trong một khoảng rộng nhiệt độ (hoặc áp suất), giá trị trung bình của c^{act} có thể được xác định bằng cách thay phương trình (3) vào phương trình (1) và lấy logarit hai vế của phương trình:

$$ln\,D = ln\left(fga^2\nu\right) - c^{act}\frac{B\Omega}{k_B T}. \quad (7)$$

Từ phương trình (7) chúng ta nhận thấy, hàm *lnD* phụ thuộc tuyến tính vào $B\Omega/k_BT$ và hệ số c^{act} được xác định thông qua hệ số góc của đường thẳng *lnD*.

Sau khi đã biết được hằng số c^{act}, chúng ta có thể tính được hệ số khuếch tán D ở bất kì nhiệt độ và áp suất nào, miễn là chúng ta có được thông tin về dữ liệu đàn hồi và giãn nở của vật liệu đó.

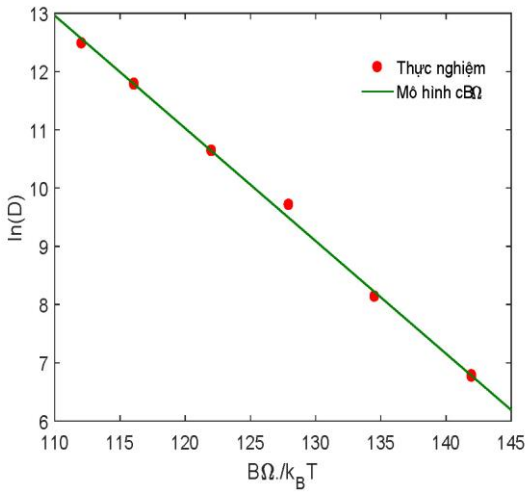
3. Kết quả và thảo luận

Trong phần này, chúng tôi sẽ thực hiện tính toán số quá trình tự khuếch tán của α-sắt (cấu trúc lập phương tâm khối) sử dụng mô hình nhiệt động học *cB*Ω. Từ dữ liệu của môđun nén khối B và thể tích trung bình nguyên tử Ω [9] của α-sắt chúng tôi xác định biểu thức phụ thuộc nhiệt độ của B (GPa) và Ω (Å^3) tương ứng là:

$$B = 203.92 - 0.058T + 6.73.10^{-6}T^2, \quad (8)$$

$$\Omega = 11.51 + 5.45.10^{-4}T + 1.10.10^{-7}T^2 \quad (9)$$

Trong tài liệu [10], James và Leak đã đo được giá trị thực nghiệm hệ số tự khuếch tán của α-sắt. Kết quả đo bởi James và Leak và hàm làm khớp theo mô hình *cB*Ω được chúng tôi biểu diễn trên Hình 1. Mối tương quan tuyến tính giữa *lnD* và $B\Omega/k_BT$ (hệ số tương quan $R > 0.999$) cho thấy sự đúng đắn của mô hình *cB*Ω. Biểu thức giải tích hàm làm khớp của hệ số khuếch tán D có dạng $ln(D) = 34.234 - 0.1934 \times \left(\frac{B\Omega}{k_BT}\right)$. Từ đây, chúng tôi cũng xác định được giá trị của hằng số c^{act} của sắt là $c^{act} = 0.1934$.

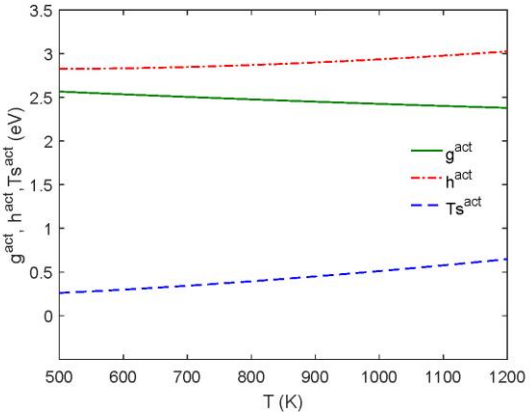


Hình 1. *Sự phụ thuộc nhiệt độ của hệ số tự khuếch tán trong kim loại sắt. Kết quả thực nghiệm được đo bởi James và Leak [10]*

Bảng 1. *Các đại lượng tự khuếch tán của α-sắt*

T (K)	g^{act} (eV)	s^{act} ($\times k_B$)	h^{act} (eV)	v^{act} (cm^3/mol)
500-1200	2.379-2.566	6.027-6.254	2.826-3.026	5.565-6.324

Thay c^{act}, B, Ω vào các phương trình (3)-(6) chúng tôi thu được giá trị của các đại lượng tự khuếch tán của α-sắt. Trong Bảng 1, chúng tôi biểu diễn giá trị các đại lượng khuếch tán của α-sắt trong khoảng nhiệt độ từ 500 đến 1200 K. Ở đây chú ý rằng, giá trị hệ số giãn nở nhiệt khối của vật liệu được xác định từ hệ số giãn nở nhiệt tuyến tính $\beta = 3\alpha_L$, với $\alpha_L \approx 5.6124.10^{-5}$ (K^{-1}) [9] và đạo hàm bậc nhất theo áp suất của môđun nén khối đẳng nhiệt $\partial B/\partial P = 4.97$ [11]. Giá trị thể tích kích hoạt trong nghiên cứu của chúng tôi 5.565 - 6.324 cm^3/mol khá trùng khớp với kết quả tính của Zhang [7] (5.22 - 5.68 cm^3/mol).



Hình 2. *Các tham số khuyết tật điểm của quá trình tự khuếch tán trong α-sắt*

Trên Hình 2, chúng tôi biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt độ của các đại lượng khuyết tật điểm (gồm năng lượng kích hoạt g^{act}, entropy kích hoạt s^{act} và enthalpy kích hoạt h^{act}) trong quá trình tự khuếch tán của α-sắt. Có thể thấy, các đại lượng nhiệt động này thay đổi nhỏ theo nhiệt độ.

4. Kết luận

Trong bài báo này, dựa trên mô hình $cB\Omega$ trong nhiệt động học chúng tôi đã nghiên cứu quá trình tự khuếch tán trong kim loại sắt. Giá trị lí thuyết hệ số tự khuếch tán của α-sắt phù hợp tốt với số liệu thực nghiệm thu thập được. Điều này khẳng định sự đúng đắn của mô hình $cB\Omega$. Ngoài ra, chúng tôi cũng thực hiện tính số một số tham số khuếch tán khác như thể tích kích hoạt, entropy kích hoạt, enthalpy kích hoạt, năng lượng kích hoạt trong khoảng nhiệt độ từ 500 K đến 1200 K. Kết quả tính số cho thấy, các đại lượng khuếch tán biến thiên khá chậm theo nhiệt độ. Những dữ liệu khuếch tán này có ý nghĩa quan trọng trong mô phỏng các quá trình hóa lí ở phần sâu bên trong các hành tinh. Kết quả của nghiên cứu có thể được mở rộng và phát triển cho kim loại sắt ở các pha khác nhau ở nhiệt độ và áp suất cao.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.01-2017.343.

Tài liệu tham khảo

[1] Wu X., Markir A., Xu Y., Zhang C., Leonard D. P., Shin W., Ji X. (2019). A Rechargeable Battery with an Iron Metal Anode. *Advanced Functional Materials* 29, 1900911.

[2] Trocino S., Faro M. L., Zignani S.C., Antonucci V., Aricò S.S. (2019). High performance solid-state iron-air rechargeable ceramic battery operating at intermediate temperatures (500-650 °C). *Applied Energy*, 233-234, 386-394.

[3] Alfè D. (2010). Iron at Earth's Core Conditions from First Principles Calculations. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 71, 1, 337-354.

[4] Hieu H. K., Hai T. T., Hong N. T., Sang N. D., Tuyen N. V. (2017). Pressure dependence of melting temperature and shear modulus of hcp-iron. *High Pressure Research*, 37, 3, 267-277.

[5] Meyer A., Hennig L., Kargl F., Unruh T. (2019). Iron self-diffusion in liquid pure iron and iron-carbon alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 31, 395401.

[6] Estandarte A. K. C, Lynch C. M., Monteforte M., Rawle J., Nicklin C., Robinson I. (2018). Bragg coherent diffraction imaging of iron diffusion into gold nanocrystals. *New Journal of Physics*, 20, 113026.

[7] Zhang B. (2014). Calculation of self-diffusion coefficients in iron. *AIP Advances*, 4, 017128.

[8] Varotsos P. A., Alexopoulos K. D. (1986). *Thermodynamics of point defects and their relation with bulk properties*. Amsterdam, North Holland.

[9] Fabrichnaya O., Saxena S. K., Richet P., Westrum E. F. (2004). *Thermodynamic data, models and phase diagrams in multicompoent systems*. Berlin, Springer.

[10] James D. W., Leak G. M. (1966). Self-diffusion and diffusion of cobalt in alpha and delta-iron. *Philosophical Magazine*, 14, 701-713.

[11] Dewaele A., Loubeyre P., Occelli F., Mezouar M., Dorogokupets P. I., Torrent M. (2006). Quasihydrostatic Equation of State of Iron above 2 Mbar. *Physical Review Letters*, 97, 215504.

THERMODYNAMIC CALCULATIONS OF SELF-DIFFUSION PARAMETERS IN IRON

Abstract: In this paper, basing on the cBΩ in thermodynamics, we have investigated the self-diffusion mechanism in iron metal. We derived the analytical expressions of thermodynamic quantifiers, i.e, self-diffusion coefficient, activation Gibbs free energy, activation volume, activation entropy, and activation enthalpy. Numerical calculations have been performed for self-diffusion of iron showing a good agreement of diffusion coefficient with experimental data. This confirms the validity of the thermodynamic cBΩ model on the investigation of self-diffusion in iron. Simultaneously, we determined the values of self-diffusion parameters in α-iron in temperature range 500-1200 K. Our results show that these diffusion parameters are weak-dependent on temperature.

Key words: self-diffusion; Diffusion coefficient; Point defect; cBΩ model; Iron.