

*На правах рукописи*

**Васильев Дмитрий Альбертович**

**Разработка методики расчета термодинамических,  
физических свойств и фазовых равновесий в бинарных  
системах и применение к системам  
железо-хром и уран-цирконий**

01.04.07- «физика конденсированного состояния»

**АВТОРЕФЕРАТ**

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва, 2013 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

**Научный руководитель:**

Доктор физико-математических наук,  
профессор **Удовский Александр Львович**  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки  
Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН

**Официальные оппоненты:**

Доктор физико-математических наук,  
профессор **Шамрай Владимир Федорович**

Доктор физико-математических наук,  
профессор **Захаров Анатолий Юльевич**

**Ведущая организация:**

Всероссийский научно-исследовательский  
институт неорганических материалов  
имени академика А. А. Бочвара

Защита состоится «10» октября 2013 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.060.01. в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институте металлургии и материаловедения им.А.А. Байкова РАН.

Автореферат разослан «03» сентября 2013 г.

**Ученый секретарь**

**диссертационного совета**

**доктор технических наук, профессор**



**Блинов В.М.**

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы

Актинидные сплавы на основе Zr, в частности сплавы системы U-Pu-Zr, являются перспективным металлическим топливом для реакторов на быстрых нейтронах, обладающим преимуществом в эксплуатации, безопасности, и экономичности в сравнении с топливом в существующих термических реакторах типа ВВЭР. Основная цель реакторов на быстрых нейтронах заключается в достижении «высокого выгорания» распадающихся трансурановых элементов всех типов, в отличие от ВВЭР реакторов. Таким образом, решается задача рециклирования ядерного топлива и расходования трансмутационных долго живущих актинидов (Np, Am, и Cm), с помощью создания закрытых топливных циклов и с дальнейшим размещением топливных отходов в геологическом хранилище [1]. Для успешного использования актинидных сплавов в реакторах на быстрых нейтронах и безопасном хранении ядерных отходов необходимо применение термодинамических расчетов для вычисления их стабильности, химической совместимости с материалом оболочек и изменение их физических свойств в результате воздействия на материалы высокой температуры и радиационного облучения в течение компаниии реактора.

Для создания материалов, которые планируется использовать в ядерных реакторах четвертого поколения и в качестве первой стенки будущего термоядерного реактора, целесообразно разрабатывать методы компьютерного моделирования, включающие физические модели, алгоритмы расчетов и компьютерные программы. Эти методы должны: 1) прогнозировать свойства материалов, подвергающихся воздействию облучения и повышенных температур; 2) моделировать условия, при которых предстоит работать материалам активной зоны. В Европе с 2002 года действует программа, направленная на поддержку проектов по моделированию радиационных дефектов в материалах термоядерного реактора. Цель этой программы: развитие вычислительных методик для предсказания изменений механических свойств, упрочнения и охрупчивания, а также микроструктуры и фазовой стабильности ферритно-мартенситной стали типа

EUROFER и в модельных Fe-Cr сплавах находящихся под облучением в термоядерном реакторе [2].

Отсутствие в настоящее время единого теоретического подхода для описания термодинамических, физических и структурных свойств сплавов вынуждает разработчиков новых материалов проводить большое количество дорогостоящих экспериментов и пользоваться закрытыми программными продуктами, которые зачастую не содержат теоретического и математического обоснования.

Настоящая работа посвящена развитию методик позволяющих рассчитывать диаграммы состояния (ДС), термодинамические, физические и химические свойства сплавов.

### **Цель работы**

Разработать методики расчета термодинамических, физических свойств и фазовых равновесий в бинарных системах и их апробации на системах, являющихся базовыми для материалов атомной энергетики.

*Достижение указанной цели потребовало решения следующих задач:*

1. создать **компьютерные** программы для расчета равновесного состояния изоморфных и неизоморфных фаз, невариантных равновесий и температурных зависимостей термодинамических свойств бинарных сплавов на основе феноменологических и физических моделей фаз для бинарных систем;
2. усовершенствовать методику решения обратной задачи по согласованному описанию термодинамических свойств и фазовых равновесий путем включения регулировки шага (учитывая топологию фазовой диаграммы) в вычислительную процедуру Нелдера-Мида для поиска минимума функции цели;
3. разработать методику расчета невариантных равновесий с использованием взаимосвязи трех типов диаграмм (в координатах температура – состав сплава, производная от потенциала Гиббса по составу – состав сплава, химический потенциал двухфазных равновесных состояний – температура) и ее применения для построения диаграммы состояния системы U-Zr, и расчетов термодинамических свойств сплавов этой системы, находящихся в различных фазовых состояниях;

4. разработать методики расчета ОЦК растворов сплавов системы Fe-Cr на основе физико-эмпирической модели, с учетом упругих искажений кристаллической решетки раствора, обусловленных размерным фактором, и с использованием результатов квантово-механических расчетов энтальпии смешения при ОК ОЦК – фазы;
5. разработать методики расчета магнитных свойств сплавов и вкладов колебаний атомов кристаллической решетке ОЦК - раствора с учетом ангармонизма в рамках модели Дебая – Грюнайзена и применить ее к расчету кривых растворимости и спинодали в ОЦК – фазе системы Fe-Cr.

### **Научная новизна**

1. Разработана методология согласованного описания нонвариантных равновесий с использованием двумерных фазовых диаграмм, построенных в различных координатах (химические потенциалы компонентов, температура, состав), для проведения расчетов термодинамических свойств и фазовых диаграмм бинарных систем. Она применена для оптимизационных расчетов в системе U-Zr.

2. Предложенная методика решения обратной задачи позволяет рассчитывать ДС бинарных сплавов и их термодинамические, ряд физических (теплоемкость, коэффициент термического расширения и др.) и химических (химические потенциалы компонентов, энтальпии смешения и энтальпии фазовых переходов) свойств в зависимости от состава сплавов и температуры.

3. Разработана методика расчета термодинамических равновесий ОЦК растворов, учитывающая влияние различных энергетических вкладов в энергию образования сплавов, таких как энергию упругих искажений кристаллической решетки, термический вклад электронной подсистемы, колебательной составляющей, которая включает как гармонические, так и ангармонические вклады, а также магнитный вклад.

4. Установлено, что в ферромагнитных ОЦК - сплавах системы Fe-Cr при температурах ниже температуры Кюри основной вклад в свободную энергию Гиббса для сплавов, богатых железом, дает магнитная составляющая. При высоких температурах основную роль для сплавов, богатых хромом, играет электронная составляющая.

### **Практическая значимость работы**

На основе разработанных методик создана компьютерная программа позволяющая рассчитывать фазовые диаграммы бинарных систем сплавов, находящихся в парамагнитном состоянии, физические и термодинамические свойства сплавов этой системы.

Созданы методики позволяющие рассчитать термодинамические равновесия ОЦК сплавов находящихся в парамагнитном состоянии. Предложенные методики применены к расчету теплоемкости сплавов различных составов (в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными) и химических потенциалов компонентов в различных фазовых областях ДС системы U-Zr.

### **Основные положения выносимые на защиту**

- Усовершенствование процедуры прямого поиска минимума функции цели (метод Нелдера-Мида) путем регулировки шага для оптимизационной процедуры расчета параметров взаимодействия.

- Взаимосвязь диаграмм трех типов, построенных в разных координатах: T-x,  $dG/dx$ -x,  $\Delta\mu$ -x в методике расчета невариантных равновесий.

- Процедура численного дифференцирования суммы всех энергетических вкладов в энергию смешения Гиббса ОЦК растворов и использование формулы для расчета точности составов равновесных фаз в методике расчета фазовых границ диаграмм состояния.

- Расчет ДС системы U-Zr путем оптимизации экспериментальных данных по фазовым равновесиям сплавов. Тестирование физических (расчеты изобарической теплоемкости,  $C_p$  для сплавов различных составов) и *прогнозирование* термодинамических (расчеты температурных зависимостей химических потенциалов урана и циркония для сплавов различных составов) свойств сплавов системы U-Zr, находящихся в различных фазовых состояниях.

- Расчет с использованием физико-эмпирических моделей и анализ разных энергетических вкладов в свободную энергию смешения для ОЦК - фазы в зависимости от состава и от температуры и их влияние на стабильность ОЦК - растворов системы Fe-Cr.

- Расчет фазовых границ ферромагнитных и парамагнитных ОЦК - растворов Fe-Cr в сравнении с экспериментальными и расчетными данными других авторов.

### **Личный вклад автора**

Автором проведены все расчеты необходимые для построения равновесных фазовых границ и получения термодинамических свойств. Выбор темы, планирование работ, постановка задачи, алгоритмизации для решения вычислительных задач и обсуждение полученных результатов проводилась автором совместно с научным руководителем.

### **Апробация работы**

Основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, были доложены и обсуждены на Российских и международных конференциях: Научно - практическая конференция материаловедческих обществ России. Новые функциональные материалы и экология. г. Звенигород, 2002г; International Conference CALPHAD (2003-Canada, 2005- Netherlands, 2006-Israel); Научная сессия МИФИ (2003, 2009, г. Москва); A Topical Conference on Plutonium and Actinides. (2006, California); Int. Conf. JETC (2007-France, 2009- Copenhagen); VII Международный семинар “Фундаментальные свойства плутония” (2007, г. Саров); Int. Conf. RCCT (2007, г. Суздаль); IV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. ИМЕТ, (2007, Москва); Int. Conf. TOFA. (2008, Poland); Int. Conf. SCTE (2008, Dresden); Российский семинар. Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов. (2008, 2010, 2012, г. Курган); XIII Российская конференция МиШР 13. Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. (2011, г. Екатеринбург); Int. Conf. HighMatTech. (2011, г. Киев); 4-я межд. конф. «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» DFMN (2011, г. Москва); III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы. Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества (2012, г. Москва); Механические свойства современных конструкционных материалов, научные чтения приуроченные к 115-летию члена – корреспондента И.А. Одингга, (2012, г. Москва); Химическая термодинамика и кинетика (2012, г. Донецк).

## **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 24 печатных работ, из них 2 работы в рецензируемых журналах из перечня ВАК и 1 работа находится в печати, 7 статей и 15 тезисов в рецензируемых трудах международных и российских конференций и симпозиумов.

## **Объем и структура диссертации**

Диссертация включает введение, литературный обзор, методическую часть, разделы, посвященные обсуждению результатов, заключение, список литературы и приложение. Работа изложена на 130 страницах машинописного текста, иллюстрирована 44 рисунками и 8 таблицами. Список цитируемой литературы 102 источников.

## **Основное содержание работы**

**Во введении** представлен анализ проблемы, показана актуальность темы, сформулирована цель, научная новизна и практическая ценность диссертационной работы, а также изложены основные результаты, выносимые на защиту.

**В литературном обзоре** рассмотрены существующие на сегодняшний день методы и модели для расчетов термодинамических функций и фазовых диаграмм. Дано описание различных физических моделей используемых для термодинамических расчетов.

### **1. Методическая часть**

#### **1.1. Развитие методов расчета для феноменологической модели.**

Феноменологическая модель является способом описания избыточной части термодинамического потенциала Гиббса и в общем виде записывается как:

$${}^E G^L(x, T) = x(1-x)\{P_n(x, A_n, T)\},$$

где  $\{P_n(x, A_n, T)\}$  – полином степени  $n$ , в который входят неизвестные параметры взаимодействия  $A_n$ , концентрация второго компонента  $x$ , температура  $T$ .

#### **Метод оптимизации параметров взаимодействия с регулировкой шага**

Метод основан на решении обратной задачи, которая заключается в поиске параметров взаимодействия (ПВ)  $A_{ij}^\alpha, A_{ij}^\beta$ , которые подаются на вход оптимизационной процедуры для поиска решений системы уравнений равновесия (1):



$$\begin{cases} \left. \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x} \right|_{x^\alpha} = \left. \frac{\partial G_m^\beta}{\partial x} \right|_{x^\beta}, \\ G_m^\alpha(x^\alpha) - x^\alpha \left. \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x} \right|_{x^\alpha} = G_m^\beta(x^\beta) - x^\beta \left. \frac{\partial G_m^\beta}{\partial x} \right|_{x^\beta} \end{cases} \quad (1),$$

где  $G_m^\alpha$ ,  $G_m^\beta$  - мольные термодинамические потенциалы Гиббса  $\alpha$ - и  $\beta$ - фаз находящихся в термодинамическом равновесии при заданной температуре  $T$ ;  $x^\alpha$ ,  $x^\beta$ - точки составов  $\alpha$ - и  $\beta$ - фаз и являются решением системы (1). Оптимизационная процедура проводит минимизацию функции цели,  $\chi^2$ , (2) описанную согласно [3]:

$$\chi^2(A_{ij}^\alpha, A_{ij}^\beta) = \left\{ \sum_{i=1}^{n1} \left[ \frac{x_p^{\alpha/(\alpha+\beta)}(T_i) - x_s^{\alpha/(\alpha+\beta)}(T_i)}{\Delta x^{\alpha/(\alpha+\beta)}(T_i)} \right]^2 + \sum_{j=1}^{n2} \left[ \frac{x_p^{\beta/(\alpha+\beta)}(T_j) - x_s^{\beta/(\alpha+\beta)}(T_j)}{\Delta x^{\beta/(\alpha+\beta)}(T_j)} \right]^2 \right\} * (N - p - 1)^{-1}. \quad (2)$$

Где в числителях обеих сумм в (2) стоят невязки между расчетными и экспериментальными концами двухфазных  $(\alpha + \beta)$ - конод при разных температурах, а в знаменателях обеих сумм стоят погрешности экспериментальных составов фаз. В знаменателе уравнения (2) стоит разность между полным числом экспериментальных точек  $N = n^\alpha + n^\beta$  и количеством неизвестных параметров модели  $p$ .

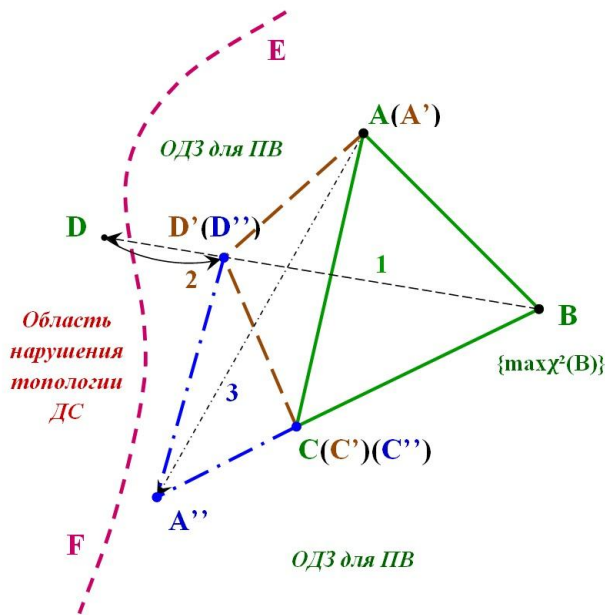


Рис. 1. Графическая иллюстрация процедуры регулировки шага в методе Нелдера-Мида для 2-х мерного симплекса, ABC, в пространстве параметров взаимодействия (ПВ)  $[A_{ij}^\alpha, A_{ij}^\beta]$ .

Оптимизационная процедура (ОП), основана на процедуре Нелдера-Мида - поиска минимума функции, которая была модернизирована процедурой регулировки шага. ОП строит симплекс из вершин в пространстве ПВ  $[A_{ij}^\alpha, A_{ij}^\beta]$ , вершины которого отражают значения функции  $\chi^2$ . Упрощенная схема ОП приведена на рис. 1. Процедура выбирает вершину с максимальным значением  $\chi^2$ , вершину B, см. рис.1, и трансформирует симплекс, ABC, путем перемещения вершины B в точку D, с меньшим значением  $\chi^2$ . Если точка D не попадает в область ОДЗ для ПВ ограниченную линией EF, т.е. попадает в область в которой нарушается топология ДС, то процедура регулировки шага

возвращает вершину в точку  $D'$  и вершины симплекса становятся  $A'S'D'$ , см. рис. 1. Процедура продолжает трансформировать симплекс и «следить» чтобы вершины оставались внутри ОДЗ до тех пор, пока функция  $\chi^2$  не достигнет минимума, что будет соответствовать оптимизированному ПВ. Таким образом, рассчитав параметры  $A_{ij}^\alpha, A_{ij}^\beta$  и решив обратную задачу, можем рассчитать точки составов равновесных фаз с заданной точностью для заданной температуры и таким образом построить ДС целиком.

Метод расчета невариантных равновесий в бинарных системах

Известно, что наиболее надежными экспериментальными результатами по построению  $T-x$  фазовых диаграмм являются данные в окрестности невариантных равновесий, при которых происходят фазовые переходы 1-го рода.

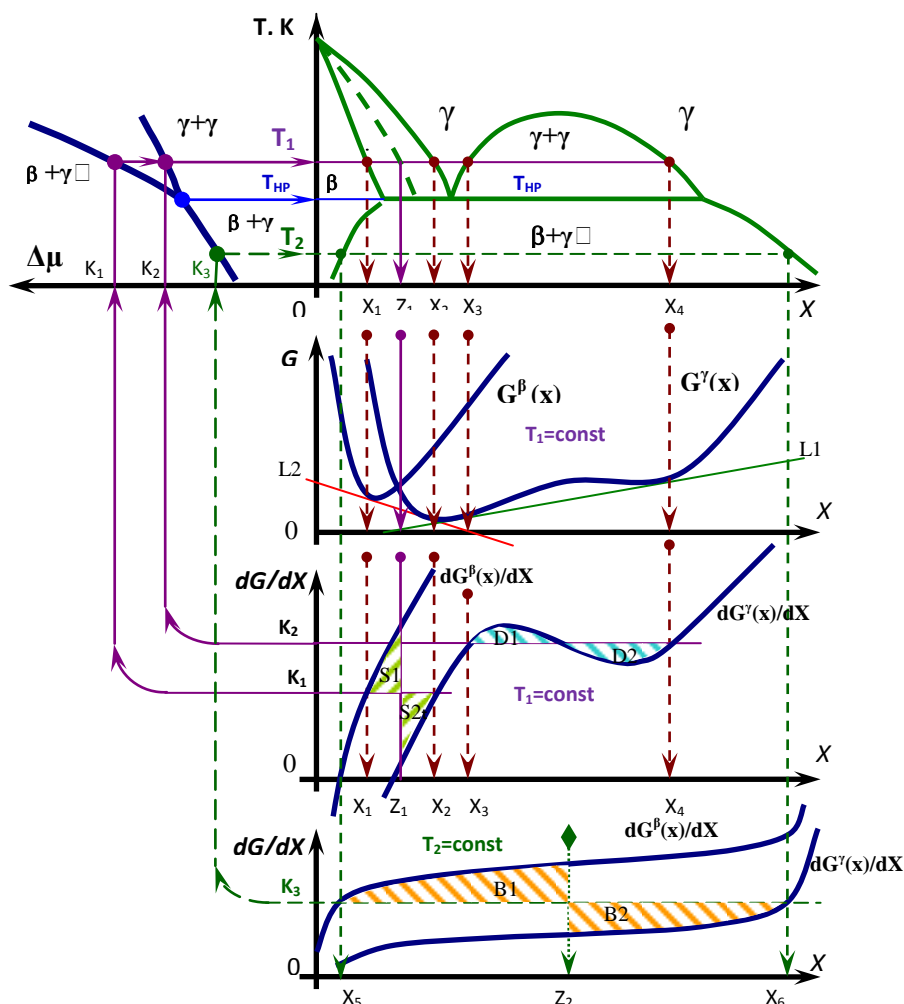


Рис. 2. Схематическое изображение взаимосвязи между тремя типами диаграмм:  $T-x$ ;  $dG/dx-x$ ;  $T-\Delta\mu$ .

Поэтому разработана методика расчета невариантных равновесий в бинарных системах, для использования в оптимизационной процедуре, основанная на взаимосогласованности диаграмм состояния, построенных в разных координатах  $(T-x, \partial G/\partial x-x, \Delta\mu-T)$ , где  $\Delta\mu = \partial G/\partial x$  - разность химических потенциалов 2- и 1-го компонентов системы. Графическая иллюстрация метода представлена на рис. 2.

Суть метода состоит в расчете точки пересечений трех кривых, соответствующих температурным зависимостям разностей химических потенциалов между 2-м и 1-м компонентами ( $\Delta\mu(T) = \mu_2 - \mu_1$ ) для трех двухфазных областей  $\Delta\mu^{\alpha+\beta}(T), \Delta\mu^{\beta+\gamma}(T), \Delta\mu^{\alpha+\gamma}(T)$ , которые находятся в окрестности температуры невариантного равновесия  $\gamma=\alpha+\beta, T_{nv}^{\gamma\leftrightarrow\alpha+\beta}$ . Необходимо отметить, что производная от энергии Гиббса по составу сплавов это не что иное, как разность химических потенциалов между вторым и первым компонентами рассматриваемой системы. Поэтому можно поставить полученным трем конодам в соответствие три значения разностей химических потенциалов компонентов обозначим их как  $K_1, K_2$  и  $K_3$ . Расчет химических потенциалов может быть проведен с большей точностью чем расчет фазовых границ, поэтому построив диаграмму состояний в координатах  $\Delta\mu-T$  и по точке пересечения кривых находим температуру невариантного равновесия  $T_{nv}$ , см. рис. 2. иллюстрирующий связь тройной точки на диаграмме  $T-\Delta\mu$  и температуры невариантного равновесия  $T_{nv}$ , а также графический путь решения системы уравнений (1), который заключается в нахождении равенства площадей Максвелла т.е. когда площади заштрихованных областей равны т.е.  $S_1=S_2$  и  $D_1=D_2$ , и  $B_1=B_2$ , это означает, что точки  $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5$  и  $x_6$  соответствуют точками составов равновесных фаз и являются решениями системы уравнений равновесия (1).

Таким образом, использование взаимосвязанных диаграмм трех типов:

1)  $T-x$ ; 2)  $dG(x,T)/dx -x$ ; 3)  $\Delta\mu-T$  позволяет рассчитать температуру и составы фаз невариантного равновесия.

### **1.2. Развитие метода расчета для физико-эмпирической модели**

Для описания термодинамических функций разупорядоченных растворов находящихся в парамагнитном состоянии может быть использована физико-эмпирическая модель. Эта модель является термодинамическим описанием

избыточной части энергии Гиббса и состоит из отдельного описания энергетических вкладов независимых подсистем изучаемой системы и в общем виде может быть представлена в следующем виде:

$$\Delta G(x, T) = \Delta G_{\text{хим}}(x, 0) + \Delta G_{\text{колеб}}(x, T) + \Delta G_{\text{эл}}(x, T) + \Delta G_{\text{магн}}(x, T) + \Delta G_{\text{упр}}(x, T) - TS_{\text{конф}}(x, 0) \quad (3)$$

Здесь  $\Delta G_{\text{хим}}(x, 0)$  – энергия химического взаимодействия, среднего размера атомов, формирования сплавов при 0К;  $\Delta G_{\text{колеб}}(x, T)$  – свободная энергия колебаний кристаллической решетки;  $\Delta G_{\text{эл}}(x, T)$  – свободная энергия термически возбужденных электронов или другими словами вклад электронной составляющей в теплоемкость;  $\Delta G_{\text{магн}}(x, T)$  – температурный член свободной энергии, учитывающий магнитную подсистему;  $\Delta G_{\text{упр}}(x, T)$  – энергия упругих искажений кристаллической решетки вызванных статистическими смещениями ионных островов;  $S_{\text{конф}}(x, 0)$  – конфигурационная энтропия полностью разупорядоченного твердого раствора, которая описывается моделью идеальных растворов.

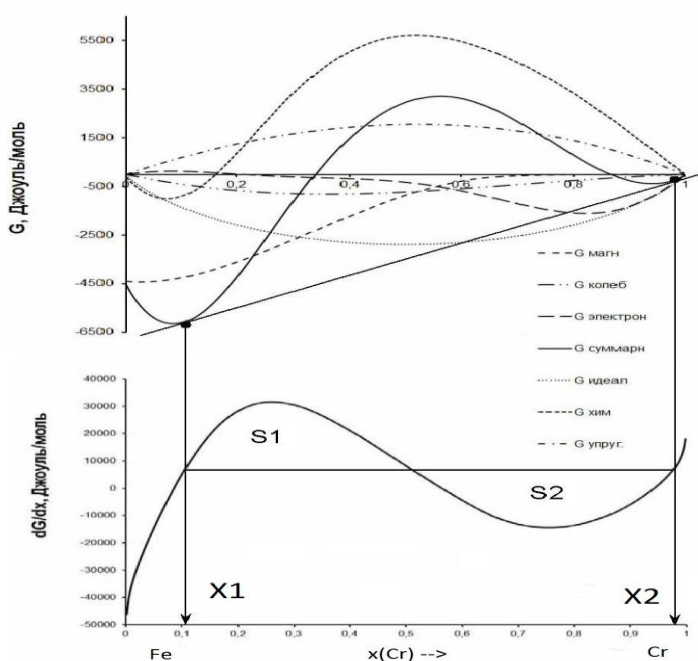


Рис. 3 Расчет коноды для физико-эмпирической модели, основанной на расчете энергетических вкладов в энергию смешения Гиббса для системы Fe-Cr для  $T=500\text{K}$ .

Для использования физико-эмпирической модели необходимы экспериментальные или расчетные данные соответствующих энергетических вкладов. Расчеты проводятся с помощью численного дифференцирования и сводятся к нахождению точек, через которые проходит касательная линия к суммарной линии всех энергетических вкладов.

В качестве примера расчета равновесной коноды рассмотрим расчет точек составов изоморфного равновесия оцк/оцк'-фаз системы Fe-Cr для  $T=500\text{K}$

основанного на численном дифференцировании энергии смешения Гиббса

полученной как сумма всех энергетических вкладов использованных в физико-эмпирической модели (3), см. таблицу 1 и рис. 3. Поиск решения системы уравнений (1) сводится к нахождению площадей Максвелла, S1 и S2, и их равенство соответствует вершинам коноды X1 и X2, и находится с помощью метода численного дифференцирования. Координаты касательных точек соответствуют точкам искомой коноды.

**Таблица 1.** Результаты расчета изоморфного равновесия  $\alpha/\alpha'$  - фаз системы Fe-Cr для T=500K основанного на численном дифференцировании энергии смешения Гиббса,  $\Delta G(x)$ , полученной по формуле (4)

x	$\Delta G(x)$	$\frac{\partial \Delta G^\alpha(x)}{\partial x}$	$\frac{\partial^2 \Delta G^\alpha(x)}{\partial x^2}$	$\frac{\Delta G^\alpha[x^\alpha(n)] - \Delta G^{\alpha'}[x^{\alpha'}(n)]}{x^\alpha(n) - x^{\alpha'}(n)}$	$\delta x^{\alpha(\alpha')/\alpha+\alpha'}$ по ф-ле (4)
$x^\alpha$	0,104	-6075,33	6295,0355	336096,25	
	<b>0,105</b>	<b>-6068,57</b>	<b>6929,5505</b>	<b>334515</b>	<b>6651,673</b>
	0,106	-6061,47	7264,0655	332931,25	
	0,107	-6054,04	7595,413	329742,75	
	0,108	-6046,28	7923,551	328138	
$x^{\alpha'}$	0,975	-281,354	6232,738	257068	
	<b>0,976</b>	<b>-274,693</b>	<b>6789,806</b>	<b>261961</b>	<b>6651,673</b>
	0,977	-267,768	7056,66	273010	
	0,978	-260,571	7335,826	279166	
	0,979	-253,096	7614,992	285494,25	

Отметим, что значения, как первых, так и вторых производных от энергии Гиббса по составу вычисляли на всем интервале составов  $x \in (0;1)$  системы Fe-Cr. Первые производные от свободной энергии смешения ОЦК - растворов осуществлялись с помощью численной процедуры по трех-точечной формуле. В таблице 1 показаны результаты расчетов точек составов равновесных фаз  $\alpha$  и  $\alpha'$ , их относительная погрешность расчета (4), производные энергии смешения Гиббса рассчитанные по трехточечной формуле в сравнении с расчетом тангенса наклона касательной линии, касающейся к кривой  $\Delta G(x)$  в точках составов равновесных фаз, вторые производные энергий. Как известно точки составов равновесных фаз или конода получается в результате касания прямой линии к кривой  $\Delta G_{\text{сумм}}(x)$ , см. рис. 3. Относительная погрешность расчета вычисляется по формуле согласно [3, (15.148)]:

$$\delta x^{\alpha(\alpha')/\alpha+\alpha'} = \frac{1}{x^{\alpha(\alpha')}} \cdot \left[ \frac{\partial \Delta G^\alpha(x)}{\partial x} \Big|_{x_{n+1}^{\alpha(\alpha')/\alpha+\alpha'}} - \frac{\Delta G^\alpha[x^\alpha(n)] - \Delta G^{\alpha'}[x^{\alpha'}(n)]}{x^\alpha(n) - x^{\alpha'}(n)} \right] \cdot \left( \frac{\partial^2 \Delta G^\alpha(x)}{\partial x^2} \right)^{-1} \quad (4).$$

## 2. Основные результаты и их обсуждение

### 2.1. Система U-Zr

#### 2.1.1. Методика расчета

Для расчетов термодинамических свойств и фазовой диаграммы системы U-Zr используются различные подходы, квантово-механические расчеты [1], физико-эмпирические модели, феноменологические модели [4]. Поскольку система U-Zr является сложной для моделирования, она включает 6 фаз, в том числе 5 в твердом состоянии, поэтому в расчетах авторы в основном ограничиваются наиболее простой фазой ОЦК- растворов, а также  $\delta$ - фазой (конкретно стехиометрическим соединением  $UZr_2$  в работе [1]), хотя эта фаза обладает областью гомогенности. Температурные зависимости ТПГ всех фаз чистых компонентов были взяты из термодинамической базы данных [5].

Учитывая, что система уравнений равновесия фаз (СУРФ) инвариантна относительно преобразований Лежандра термодинамических потенциалов Гиббса (ТПГ) (алгебраического сложения с линейной функцией по составу, коэффициенты которых произвольно зависят от температуры) поэтому в СУРФ можно использовать энергии Гиббса смешения относительно любой пары фаз чистых компонентов. Ввиду того, что высокотемпературная часть диаграммы системы U-Zr содержит непрерывные растворы с ОЦК – решеткой от одного чистого компонента до другого, эти фазы были выбраны в качестве базовых фаз, а именно ОЦК – фазы U и Zr.

#### 2.1.2. Оценка параметров стабильности для метастабильных фаз чистых компонентов

Ввиду того, что в этой системе имеется большое число температурных зависимостей ТПГ между метастабильными фазами и ОЦК - фазами чистых компонентов, можно ограничиться линейным по температуре приближением. Таким образом, согласно приведенным зависимостям (5)

$$\begin{aligned} \Delta G_U^{\delta \rightarrow BCC}(T) &= \Delta H_U^{\delta \rightarrow BCC} - T \Delta S_U^{\delta \rightarrow BCC} ; \Delta G_{Zr}^{TET \rightarrow BCC}(T) = \Delta H_{Zr}^{TET \rightarrow BCC} - T \Delta S_{Zr}^{TET \rightarrow BCC} \\ \Delta G_{Zr}^{ORT \rightarrow BCC}(T) &= \Delta H_{Zr}^{ORT \rightarrow BCC} - T \Delta S_{Zr}^{ORT \rightarrow BCC} ; \Delta G_U^{HCP \rightarrow BCC}(T) = \Delta H_U^{HCP \rightarrow BCC} - T \Delta S_U^{HCP \rightarrow BCC} \end{aligned} \quad (5)$$
$$\Delta G_{Zr}^{\delta \rightarrow BCC}(T) = \Delta H_{Zr}^{\delta \rightarrow BCC}(T) - T \Delta S_{Zr}^{\delta \rightarrow BCC}(T)$$

число неизвестных параметров стабильности (энтальпии и энтропии фазовых переходов чистых компонентов) равно 10. Разность энергий Гиббса между ОЦК – фазой и метастабильной  $\omega$ – фазой чистого Zr, которая изоморфна кристаллической структуре  $UZr_2$ –фазы, была описана согласно [5].

Для урана ГПУ – фаза не является стабильной и для описания этой фазы была предложена гипотеза. Поскольку ГПУ и ГЦК – фазы обе являются плотноупакованными, поэтому разностью энергий между этими фазами при 0К можно пренебречь. Аргументом этой гипотезы является следующее: 1) Уран расположен в Периодической таблице Менделеева как элемент VI – группы. 2) Кауфман в своей работе [6] построил зависимости разностей энтальпий фазовых переходов между ГПУ и ОЦК фазами  $\Delta H^{HCP \rightarrow BCC}$ , а также между ГПУ и ГЦК фазами  $\Delta H^{HCP \rightarrow FCC}$  чистых компонентов в зависимости от группы элементов, которые они занимают в таблице Менделеева. Из этих зависимостей следует, что отношение разностей энтальпий фазовых переходов между ГПУ и ГЦК фазами между ГПУ и ОЦК фазами при виртуальной температуре фазового перехода составляет  $\{\Delta H^{HCP \rightarrow FCC} / \Delta H^{HCP \rightarrow BCC}\} \leq 0,25$  для элементов VI – группы (Cr, Mo, W). В этом приближении и принимая во внимание результаты квантово-механических расчетов  $\alpha$ –, ОЦК- и ГЦК- фаз урана – табл. 2, получаем разность между энергиями связи ГПУ и ОЦК – фазами урана при 0К, равной приблизительно

$$E(HCP - U, 0K) - E(BCC - U, 0K) \approx E(FCC - U, 0K) - E(BCC - U, 0K) = 0,1эв = 9874 \text{ Дж/моль}$$

**Таблица. 2.** Результаты квантово-механических расчетов энергий связи, равновесных объемов ( $V_0$ ) и модулей упругости ( $B_0$ ) различных фаз урана [7]

Фазы урана	Энергия связи (эв/атом)	$V_0$ (а.е.) <sup>3</sup>	$B_0$ , ГПа
$\alpha$ - U	5,1	136	143
ОЦК-U	4,9	138	121
ГЦК-U	4,8	145	116

Это значение разности энергий связи между ГПУ- и ОЦК- фазами урана при 0К рассматривалось как стартовое значение для оптимизационной процедуры. Результаты квантово-механических расчетов, проведенных в [8] дали  $E(FCC - U, 0K) - E(BCC - U, 0K) = 10 \text{ кДж/моль}$ , и подтвердили результаты [7].

### 2.1.3. Оценка параметров стабильности для метастабильных $\delta$ – фаз U и Zr

ТПГ для твердых растворов системы U-Zr со структурой  $\delta$  – фазы записывается в следующем виде:

$$G^\delta(x, T) = (1-x)G_U^\delta(T) + xG_{Zr}^\delta(T) + RT\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\} + {}^E G^\delta(x, T).$$

Тогда ТПГ смешения относительно ОЦК фаз U и Zr примет вид:

$${}^{\Delta} G^\delta(x, T) = (1-x)\{G_U^\delta(T) - G_U^{BCC}(T)\} + x\{G_{Zr}^\delta(T) - G_{Zr}^{BCC}(T)\} + RT\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\} + {}^E G^\delta(x, T).$$

Последнее слагаемое здесь соответствует ТПГ смешения для  $\delta$ - фазы в зависимости от состава и температуры, которое представляется в виде

$${}^E G^\delta(x, T) = x(1-x)(D_0(T) + xD_1(D(T) + x^2D_2(T))), \quad (6)$$

$$\text{где } D_i(T) = D_{i0} + D_{i1}T + D_{i2}T \ln T, \quad i = 0; 1; 2. \quad (7)$$

Значения параметров стабильности и параметров взаимодействия, стоящих в уравнениях (6), (7), вычисляли с использованием методики решения обратных задач.

### 2.1.4. Методика решения обратных задач

Уравнения для критической точки расслоения ОЦК – фазы:

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial^2 \Delta G_m^\alpha}{\partial x^2} \right|_{x_c, T_c} = 0, \\ \left. \frac{\partial^3 \Delta G_m^\alpha}{\partial x^3} \right|_{x_c, T_c} = 0, \end{cases}$$

было использовано для уменьшения числа неизвестных параметров взаимодействия. Минимизация функции цели (2) была проведена в пространстве параметров моделей для двух фаз (в случае равновесия  $\alpha$ - и  $\beta$ - фаз параметры  $A_{ij}^\alpha$  и  $A_{ij}^\beta$ ) и осуществлена методом прямого поиска (метод Нелдера - Мида). Ограничения, обусловленные учетом топологии исследуемой фазовой диаграммой, осуществляли путем регулировки величины шага.

### 2.1.5. Согласованное описание диаграмм в координатах $\mu-T$ , $\mu-x$ , $T-x$

Для расчетов неизвестных параметров взаимодействия были использованы экспериментальные данные, полученные в окрестности неинвариантных равновесий, которые были использованы в оптимизационной процедуре. Такие как координаты критической точки. Затем при температуре несколько выше



температуры невариантного равновесия  $\gamma \Leftrightarrow \beta + \gamma^1$ , в оптимизационной процедуре были использованы составы равновесных фаз для равновесий  $\gamma + \beta$  и  $\gamma + \gamma^1$  - см. рис.2. По этим результатам были вычислены значения разностей химических потенциалов компонентов – в координатах  $\partial G / \partial x - x$  схематически показано на рис.2. При температуре ниже температуры невариантного равновесия  $\gamma \Leftrightarrow \beta + \gamma^1$  оптимизация проводилась для  $(\beta + \gamma^1)$ - коноды – схематически показанной на рис. 2 для температуры  $T_2$ . По оптимизированным расчетам построена диаграмма в координатах химический потенциал – температура ( $\mu - T$ ), с использованием которой проведен оптимизированный расчет температуры невариантного равновесия  $T_{R1}$ , а затем составов трех фаз для температуры  $T_{R1}$ .

### 2.1.6. Оптимизационный расчет параметров взаимодействия и параметров стабильности

Для температуры  $T_{R1}$  невариантного равновесия  $\gamma \Leftrightarrow \beta + \gamma^1$  был найден минимум функции цели  $\chi^2(B_0(T_{R1}), B_1(T_{R1}), A_0(T_{R1}), A_1(T_{R1}); \Delta G_{Zr}^{TET \rightarrow BCC}(T_{R1}))$ .

Затем с помощью системы линейных уравнений, используя результаты параметров расчетов при критической температуре и при температуре невариантного равновесия

$$\begin{cases} A_0(T_C) = A_{00} + T_C A_{01}; & A_1(T_C) = A_{10} + T_C A_{11}; \\ A_0(T_{R1}) = A_{00} + T_{R1} A_{01}; & A_1(T_{R1}) = A_{10} + T_{R1} A_{11}; \end{cases} \quad (8)$$

Было получено решение двух линейных систем (8), что позволило вычислить параметры взаимодействия для описания избыточного ТПГ для ОЦК - растворов.

### 2.1.7. Оптимизированный расчет фазовой диаграммы системы U-Zr в координатах $T - x$

Аналогичные процедуры с использованием минимизации функции цели (2) позволили рассчитать все параметры взаимодействия для всех фаз, которые представлены в таблице 3. С помощью этих параметров были построены энергии смешения Гиббса для различных фаз:  $\alpha$ -U(ORT)-,  $\beta$ -U(TET)-, liquid-,  $\gamma$ -(BCC)-, UZr<sub>2</sub>(delta)-,  $\alpha$ -Zr(HCP)-. Концентрационные зависимости этих энергий для температуры  $T_{R1}=964\text{K}$  представлены на рис.7. С помощью приведенных в таблице

3 параметров и применением алгоритма расчетов, описанного в [3] проведены расчеты фазовой диаграммы системы U-Zr.

**Таблица.3.** Значения параметров взаимодействия для всех фаз в системе U-Zr

lj	Aij (gamma)	Bij (betta)	Dij (delta)	Cij (alfa)	Hij (hcp)	Lij (liquid)
00	27991,680	27120	-60689,878184	28910	27108	15385
01	-6,4832409	0	732,72385723	-1,23	0	0
02	0	0	-115,7908045	0	0	0
10	-16619,1429	1500	64000	-2722	13072	-4396
11	0,4284535752	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	0
20	3874,734452	0	29998,173908	0	0	0
21	5,76672133	0	-1037,2107001	0	0	0
22	0	0	151,51116694	0	0	0

На рис.4 проведено сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными, полученными разными авторами с использованием различных методик, которые были взяты из работы [9]. В таблице 4 приведено сравнение результатов расчетов невариантных равновесий и критических точек в системе U-Zr с экспериментальными данными.

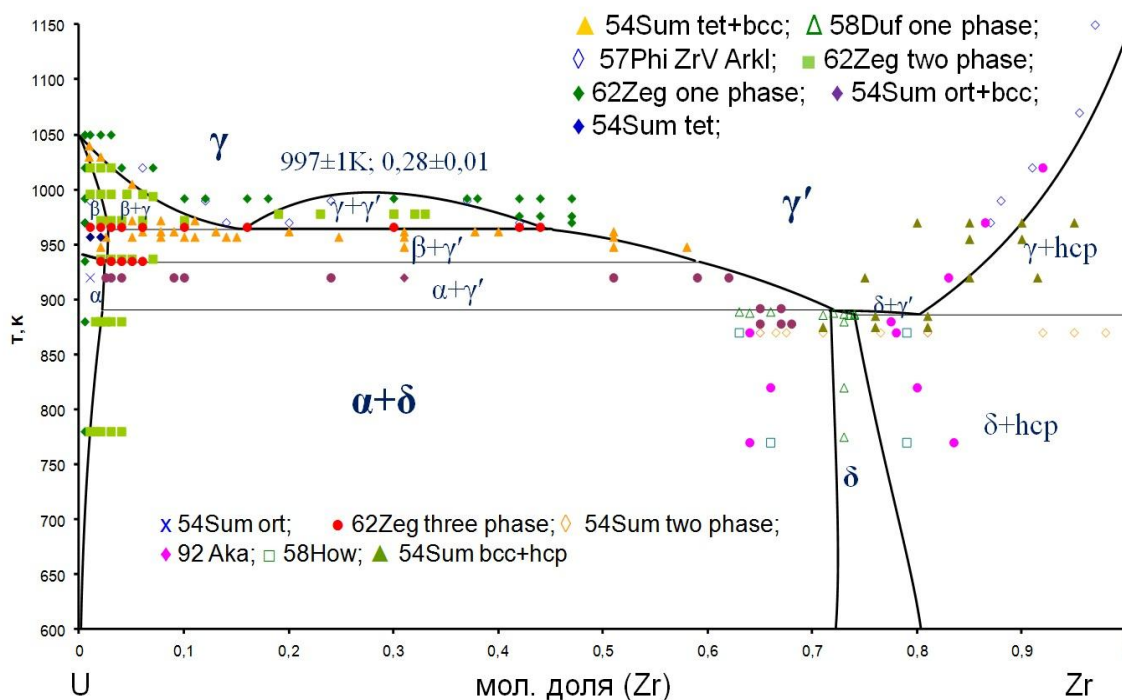


Рис. 4. Рассчитанная диаграмма состояния системы U-Zr в сравнении с экспериментальными данными [9].

Необходимо отметить, что расчет термодинамических свойств, исходя только из экспериментальных данных по фазовым равновесиям посредством решения обратной задачи, не является в общем случае однозначной процедурой.

**Таблица 4.** Результаты расчетов и экспериментальные данные [9] невариантных равновесий и критической точки в системе U-Zr

Невариантные равновесия	Т, К реакций			Сравнение фаз		
	расчет	эксп.	$\Delta T$	расчет	эксп.	$\Delta X$
BCC(TC) $\rightarrow$ BCC + BCC'	997	995	2	$x_c = 0,28$	$x_c = 0,3$	0,02
BCC(TR1) $\rightarrow$ ( $\beta - U$ ) + BCC'	963,54	966	2,46	$x_\gamma = 0,16$ $x_\beta = 0,029$ $x_{\gamma'} = 0,44$	$x_\gamma = 0,15$ $x_\beta = 0,012$ $x_{\gamma'} = 0,42$	0,01 0,017 0,02
( $\beta - U$ )(TR2) $\rightarrow$ ( $\alpha - U$ ) + BCC'	935	935	0	$x_\beta = 0,027$ $x_\alpha = 0,025$ $x_{\gamma'} = 0,59$	$x_\beta = 0,01$ $x_\alpha = 0,005$ $x_{\gamma'} = 0,6$	0,017 0,02 0,01
( $\alpha - U$ ) + BCC'(TR3) $\rightarrow$ $\delta$	889,93	890	0,07	$x_\alpha = 0,02$ $x_{\gamma'} = 0,724$ $x_\delta = 0,718$	$x_\alpha = 0,004$ $x_{\gamma'} = 0,66$ $x_\delta = 0,64$	0,016 0,064 0,078
BCC'(TR4) $\rightarrow$ $\delta$ + HCP	885,89	879	6,89	$x_{\gamma'} = 0,804$ $x_\delta = 0,741$ $x^{HCP} = 0,998$	$x_{\gamma'} = 0,82$ $x_\delta = 0,78$ $x^{HCP} = 0,990$	0,016 0,039 0,008
BCC $\rightarrow$ BCC + BCC'	997	995	2	$x_c = 0,28$	$x_c = 0,3$	0,02

Где,  $\Delta T = |T_{\text{расч}} - T_{\text{эксп}}|$ ;  $\Delta x = |x_{\text{расч}} - x_{\text{эксп}}|$ .

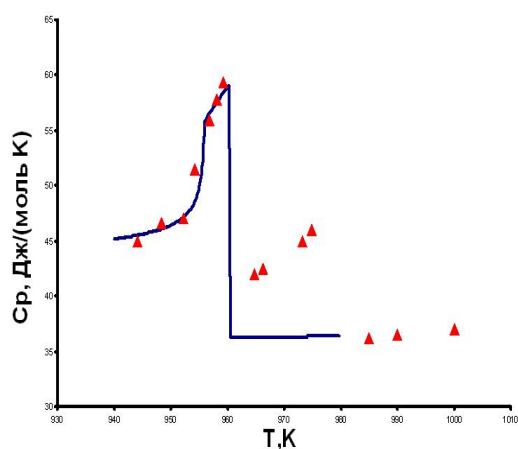


Рис.5. Расчетная зависимость теплоемкости для сплава U-14%Zr и экспериментальные данные [11].

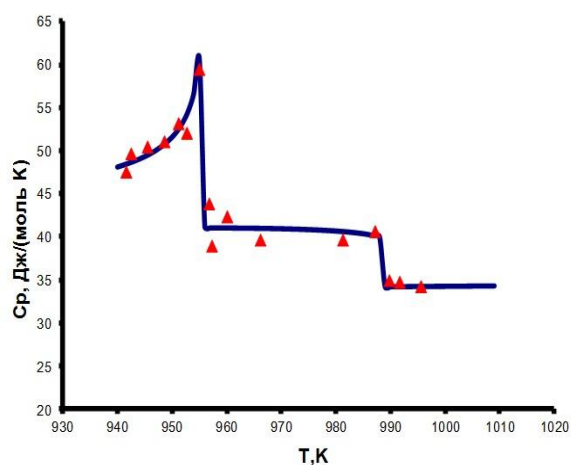


Рис. 6. Расчетная зависимость теплоемкости для сплава состава U -35 ат. % Zr в сравнении с экспериментальными данными [11], без учета  $\delta$ -фазы.

Поэтому было проведено тестирование расчетных термодинамических свойств многофазных сплавов путем вычисления температурной зависимости теплоемкости сплава состава 14ат.% Zr, см. рис.5 и 35ат.% Zr, см. рис.6, по

формулам, выведенным в работе [10], и сопоставили с экспериментальными данными [11].

Получено удовлетворительное согласие результатов расчетов и экспериментов.

Вычислены температурные зависимости химических потенциалов компонентов: урана  $\Delta\mu_U(T)$  и циркония  $\Delta\mu_{Zr}(T)$  для сплавов различных составов: U-1 ат. % Zr, U-10 ат. %Zr и U-25 ат. %Zr, см. рис. 8.

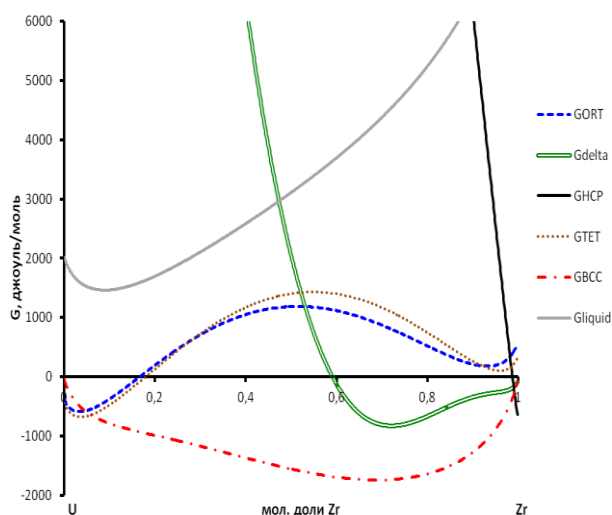


Рис. 7 Энергии смешения Гиббса для невариантного равновесия  $T_{R1}=964K$ , для различных фаз:  $\alpha U(ORT)$ -,  $\beta U(TET)$ -, liquid-,  $\gamma(BCC)$ -,  $UZr_2(delta)$ -,  $\alpha Zr(HCP)$ -.

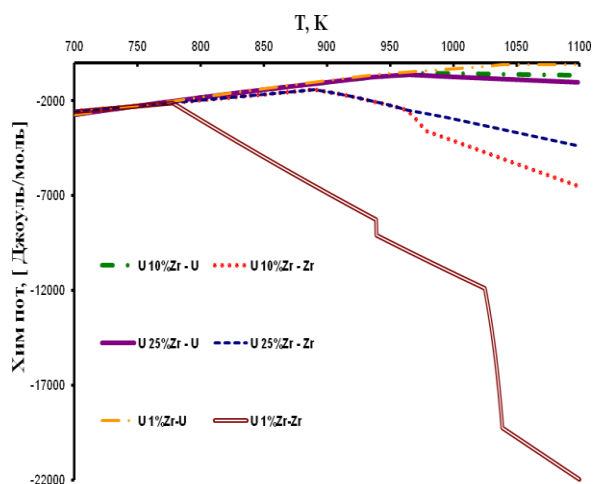


Рис. 8. Прогнозируемые температурные зависимости изменений химических потенциалов компонентов: урана  $\Delta\mu_U(T)$  –, циркония  $\Delta\mu_{Zr}(T)$  для сплавов различных составов U-1 ат. % Zr, U-10 ат. %Zr и U-25 ат. %Zr.

## 2.2. Система Fe-Cr

### 2.2.1 Физико- эмпирическая модель

Для моделирования ОЦК растворов системы Fe-Cr использовалась физико-эмпирическая модель. В качестве входных данных для описания энергетических вкладов в энергию смешения Гиббса были взяты экспериментальные данные и результаты квантово-механических расчетов. Колебательный вклад в свободную энергию - см. формулу (9), рассчитывался как сумма гармонического и ангармонического вкладов. Гармонический вклад был описан с помощью модели Дебая, в то время как ангармонический вклад представлялся в рамках

квазигармонического приближения, учитывающего, что температура Дебая зависит от объема, который в свою очередь зависит от температуры (через коэффициенты термического расширения) и параметра Грюнейзена:

$$\Delta G_{колеб}(x, T) = 3 \cdot R \cdot T \cdot F_{Deb} \{ \theta[x, V(T)] / T \} + \frac{9}{8} \cdot R \cdot \theta(x) \quad (9)$$

Температурные и концентрационные зависимости температуры Дебая рассчитывались по следующей формуле согласно:

$$\theta[x, V(T)] = \theta(x) \cdot \{ 1 - \alpha_V(x, T) \cdot T \cdot \gamma_G(x) \},$$

где  $\gamma_G(x)$  - параметр Грюнейзена,  $\alpha_V(x, T)$  - объемный КТР, вычисляется по формуле, которая представлена далее по тексту.

Вклад термически возбужденных электронов учитывался с помощью хорошо известной формулы, без учета электронно-фононного взаимодействия:

$$\Delta G_{эл}(x, T) = -\frac{1}{2} \cdot \Delta \gamma(x) \cdot T^2 \quad (10)$$

В качестве входных данных для расчета вклада термически возбужденных электронов использовались экспериментальные данные коэффициентов электронной теплоемкости,  $\gamma$ , [12] представленных на рис. 9 (б).

Вклад упругой составляющей в свободную энергию был описан формулой (11) и с учетом трехподрешеточной модели (ЗПРМ), [13], учитывающей ближний порядок:

$$\Delta G_{упр}(x, T) = \frac{1}{2} \cdot E_{111}(x, T) \cdot \varepsilon_{111}^2(T) \cdot N_A \cdot \frac{a^3(x, T)}{2} \cdot \left\{ \begin{array}{l} N_{11} z_1^A y^A + N_{12} z_1^A y^B + N_{13} z_1^A y^C + \\ N_{21} z_2^B y^A + N_{22} z_2^B y^B + N_{23} z_2^B y^C + \\ N_{31} z_3^C y^A + N_{32} z_3^C y^B + N_{33} z_3^C y^C \end{array} \right\} \quad (11)$$

Где  $N_{ij}$  - энергетические параметры модели;  $z_1^A, z_1^B, z_1^C$  - распределение атомов 1-го компонента по подрешеткам А, В и С соответственно;  $y^A, y^B, y^C$  - распределение атомов 2-го компонента по подрешеткам А, В и С соответственно;  $\varepsilon_{111}$  - статистические смещения атомов;  $E_{111}(x, T)$  - модуль упругости Юнга:

$$E_{111}(x, T) = E_{111}(x, 0) \cdot \{ 1 - 2 \cdot \alpha_V(x, T) \cdot T \cdot \gamma_G(x) \}. \quad (12)$$

Модуль Юнга в направлении  $\langle 111 \rangle$  принят равным:  $E_{111}(x, 0) = 284$  ГПа,  $\alpha_V(x, T)$  - объемный КТР и  $a(x, T)$  - параметр кристаллической решетки ОЦК сплавов вычислялись по формулам:

$$\alpha_v(x,T) = 3\alpha_{lin}(x,T) = 3\left(\frac{\partial a(x,T)}{a(x,T)\partial T}\right); a(x,T) = a(0,T)(1-x) + a(1,T)x,$$

$a(0,T)$  и  $a(1,T)$  – параметры ОЦК- решеток чистых компонентов Fe и Cr соответственно и вычисляются по формулам:  $a(0,T) = a_{Fe}(T)$ ,  $a(1,T) = a_{Cr}(T)$ ;

$$a(0,T) = a_{Fe}(T_0)\left[1 + \int_{T_0}^T \alpha_{approx,Fe}(T)dT\right]; a(1,T) = a_{Cr}(T_0)\left[1 + \int_{T_0}^T \alpha_{approx,Cr}(T)dT\right],$$

где  $\alpha_{approx,Fe}(T)$  и  $\alpha_{approx,Cr}(T)$  - аппроксимационные зависимости коэффициентов линейных КТР для Fe и Cr взяты из работы [14] и представлены на рис. 10.

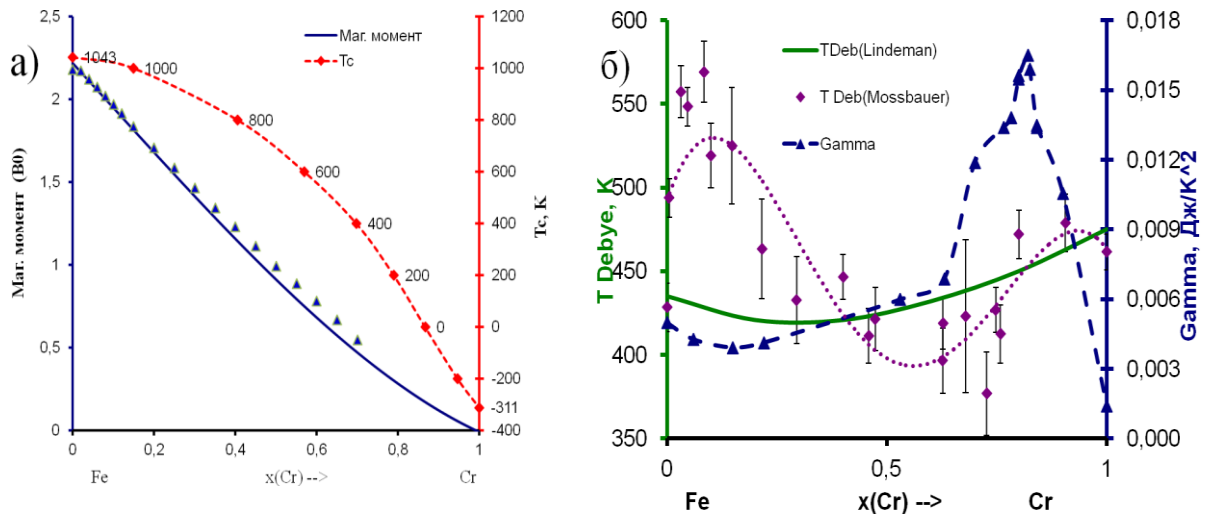


Рис 9. Температура Кюри ( $T_c$ ) и средний магнитный момент ( $B_0$ ) (а); Концентрационные зависимости: температура Дебая,  $\theta_D$ , рассчитанная по методу Lindeman и Mössbauer[18] ( $\diamond$ ). Коэффициенты электронной теплоемкости ( $\Gamma$ ,  $\Delta$ )[12] (б).

Магнитный вклад в свободную энергию системы моделировался с помощью описания Индена – ХиллERTA –Джарла (13), используя температуру Кюри ( $T_c$ ), которая входит в описание  $\gamma(\tau)$ , и величину среднего магнитного момента ( $B_0$ ) в качестве входных параметров модели, взятых из работ [15], см. рис. 9 (а).

$$\Delta G_{магн}(x,T) = R \cdot T \cdot \ln(B_0 + 1) \cdot \gamma(\tau) \quad (13)$$

Необходимо отметить, что температура Кюри ( $T_c$ ) была аппроксимирована начиная от  $T_c=1043K$  для чистого железа до  $T_c=311K$  для чистого хрома. Это допущение было сделано в силу необходимости связать температуры Кюри и Нееля в единую аппроксимационную кривую, чтобы избежать разрывов первых производных по составу от магнитной составляющей свободной энергии и как

следствия производной от полной свободной энергии смешения по составу, чтобы обеспечить непрерывность химических потенциалов компонентов во всей концентрационной области для ОЦК – растворов.

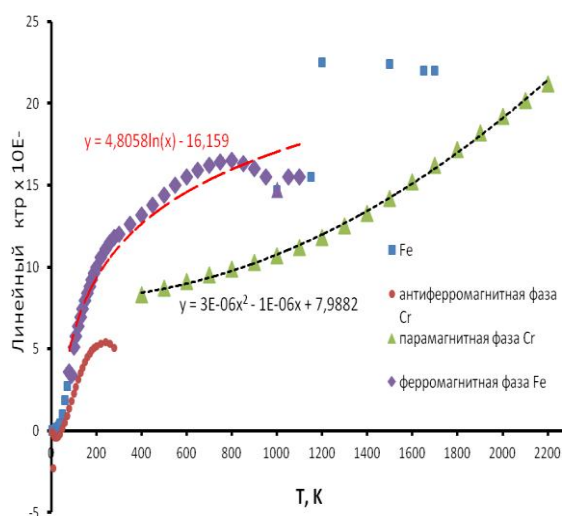


Рис. 10. Коэффициенты линейного термического расширения Fe и Cr взятые из работы [14] и их аппроксимационные зависимости.

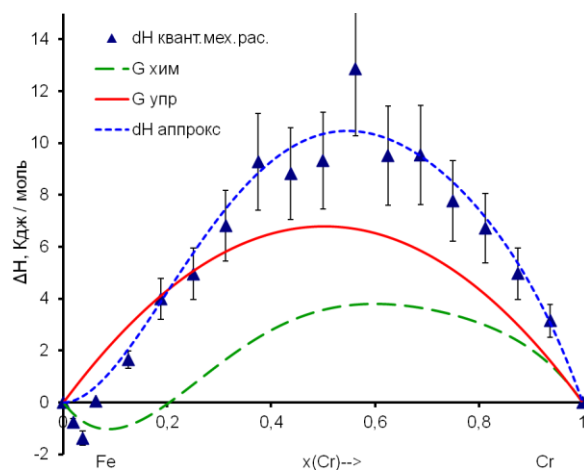


Рис. 11. Первопринципные расчеты  $\Delta H(x,0)$  [17]; рассчитанные  $\Delta G_{хим}(x,0)$  и  $\Delta H_{упруг}(x,0)$ , где  $\Delta G_{хим}(x,0) = \Delta H(x,0) - \Delta H_{упруг}(x,0)$ .

Для расчета свободной энергии Гиббса для ОЦК фазы, были собраны экспериментальные данные для соответствующих физических свойств и фазовых границ сплавов различных составов, которые использовали в физико-эмпирических моделях в качестве входных функций, зависящих от концентрации второго компонента как от параметра. При попытке учесть вклад в свободную энергию, полученный из первопринципных расчетов без учета упругой составляющей свободной энергии смешения, был получен результат, радикально отличающийся от экспериментальных данных. А именно, рассчитанная критическая точка купола расслоений ОЦК фазы достигла температуры плавления, что противоречит экспериментальной фазовой диаграмме системе Fe-Cr. Дальнейший анализ показал, что это несоответствие появляется из-за большой величины энтальпии смешения ферромагнитной ОЦК фазы полученной из квантовомеханических расчетов при  $T=0K$  [17, 19]. Поэтому была выдвинута гипотеза, что энтальпия смешения при  $0K$  состоит из суммы химической энергии образования сплава средней решетки при  $T=0K$  и упругой энергии, которая описывает энергию

статических смещений атомов из узлов средней (идеальной) кристаллической решетки при  $T=0\text{K}$  смотри рис. 11.

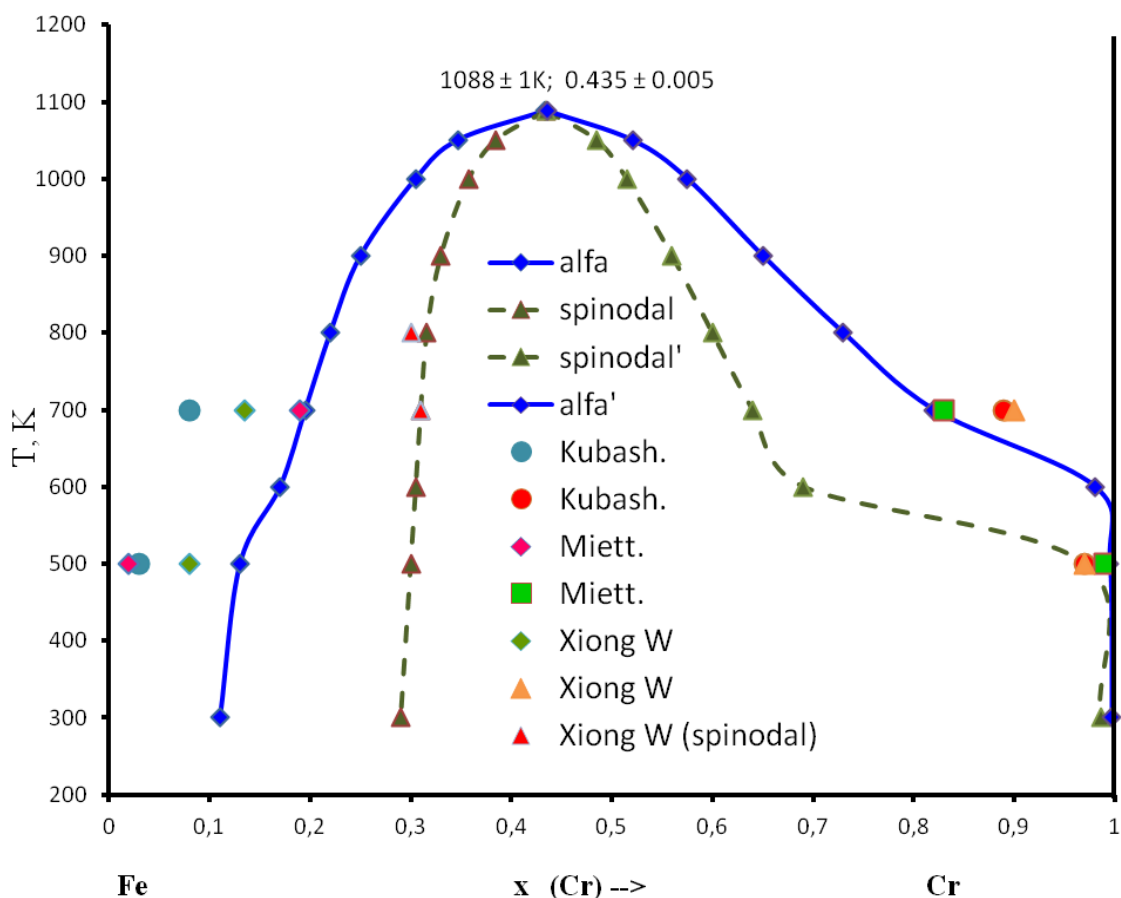


Рис. 12. Фрагмент рассчитанных ОЦК границ ( $\alpha/\alpha'$ ) и спинодали для сплавов системы Fe-Cr в сравнении с экспериментальными и расчетными данными полученными разными авторами [16].

Концентрационные зависимости температуры Дебая, полученной в приближении метода Линдемана, на основе измерений теплоемкостей ОЦК растворов системы Fe-Cr, и полученной на основе эффекта Мёссбауэра приведены на рис. 9 (б). Все составляющие свободной энергии Гиббса ферромагнитных ОЦК растворов системы Fe-Cr, см. формулу (3), были рассчитаны на основе выше упомянутой физико-эмпирической модели в интервале температур 300-1100K.

Для расчета фазовых границ кривой расслоений и спинодали для ОЦК растворов системы Fe-Cr использовался алгоритм, описанный в работе [3]. Фазовые границы ОЦК/ОЦК' фазы диаграммы состояния системы Fe-Cr



рассчитаны и представлены на рис. 12, критическая точка находится при  $T=1088\text{K}$  и составе  $0,435\pm 0,005\%$  (Cr).

**В заключении** сформулированы выводы по диссертационной работе.

1. Созданы **компьютерные** программы для расчета равновесных состояний изоморфных и неизоморфных фаз, невариантных равновесий и температурных зависимостей термодинамических свойств бинарных сплавов на основе феноменологических и физических моделей фаз для бинарных систем.

2. Усовершенствована методика решения обратной задачи по согласованному описанию термодинамических свойств и фазовых равновесий бинарных сплавов путем использования условной минимизации функции цели, учитывающей топологию фазовой диаграммы с учетом регулировки шага.

3. Разработана методика расчета невариантных равновесий с использованием взаимосвязи трех типов диаграмм (в координатах температура – состав сплава, производная от потенциала Гиббса по составу – состав сплава, химический потенциал двухфазных равновесных состояний – температура); она применена для построения оптимизированной диаграммы состояния системы U-Zr и расчетов термодинамических свойств сплавов этой системы, находящихся в различных фазовых состояниях.

4. Осуществлена аппроксимация собранных экспериментальных физических свойств сплавов: температуры Дебая, магнитных, коэффициента электронной теплоемкости, модулей упругости, КТР - для расчетов в рамках физико-эмпирической модели различных вкладов (конфигурационный, колебательный, магнитный, термический вклад электронной подсистемы, энергии упругих искажений кристаллической решетки в приближении трех координационных сфер) в энергию смешения Гиббса в зависимости от состава и температуры для ОЦК – фазы системы Fe-Cr.

5. Разработана и применена методика расчета ОЦК растворов сплавов системы Fe-Cr на основе физико-эмпирической модели и с использованием результатов квантово-механических расчетов энтальпии смешения при 0K ОЦК – фазы в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

### Основные публикации по теме диссертации

1. Васильев Д.А. Взаимосогласованность между тремя типами диаграмм для расчета термодинамических свойств сплавов системы U-Zr. Интерконтакт. Наука. Перспективные материалы. Специальный выпуск, ноябрь 2007г. С-224.
2. Удовский А.Л., Васильев Д.А. Согласованное описание фазовых диаграмм в координатах  $\mu$ -T,  $\mu$ -x, T-x для оптимизированных расчетов термодинамических свойств бинарных систем. Применение к системе U-Zr. Вестник НовГУ, г. Великий Новгород, 2012г. №68, с. 112-116.
3. Удовский А.Л., Васильев Д.А. Применение физико-эмпирической моделей для расчета термодинамических свойств и фазовых границ ОЦК - сплавов системы Fe-Cr. Материаловедение. Наука и технологии. Москва. (в печати)
4. Удовский А.Л., Васильев Д.А. Компьютерное моделирование фрагментов фазовой диаграммы и термодинамических свойств системы уран- цирконий. // Материалы научно- практической конференции материаловедческих обществ России., г. Звенигород. 2002г., с. 99-101.
5. Удовский А.Л., Васильев Д.А. Компьютерное моделирование фрагментов фазовой диаграммы и термодинамических свойств системы уран-цирконий. // Научная сессия МИФИ, г. Москва, 2003. с.183.
6. Udovsky A.L., Oonk H, Vasilyev D.A. Thermodynamic assessments of stabilities parameters for meta- stable  $\omega$ -phases of Zr and U and phase diagram of the U-Zr system, including  $\delta$ -UZr<sub>2</sub>-phase. // CALPHAD XXXIV, May 22-27, 2005 Maastricht, The Netherlands. Programme and Abstracts. Universiteit. p.77.
7. Vasilyev D.A., Udovsky A.L., Oonk H. The assessment of stabilities parameters for metastable phases of the U and Zr and phase diagram of the U-Zr system. // CALPHAD XXXV Conference. May 7-12, 2006. Haifa, Israel. p.27.
8. Udovsky A.L., Oonk H, Vasilyev D.A. The Assessment of Phase Diagram of the U-Zr system.// Plutonium Futures. The Science 2006. A Topical Conference on Plutonium and Actinides. Asilomar, Pacific Grove, California. July 9-13, 2006. p.80.
9. Udovsky A.L., Vasilyev D.A. Interconsistency between three types of diagrams for calculation of optimized thermodynamic properties of alloys of the U-Zr system.// Proceedings. JETC-IX, Conference, 12-15 June 2007, Saint-Etienne, France. P.199.
10. Удовский А.Л., Васильев Д.А. Оптимизационный расчет фазовой диаграммы и термодинамических свойств системы U-Zr.// VII Международный семинар "Фундаментальные свойства плутония", НИИЭФ РФЯЦ, Саров, 2007г. С.205-206.
11. Udovsky A.L., Vasilyev D.A. Development of Calculated Method of Nonvariant Equilibriums in Binary Systems on Basis of Correlations Between Three Types of Diagrams and its Application to U-Zr System. // Abstracts. XVI International Conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT), Suzdal, 2007, p-237.
12. Udovsky A.L., Vasilyev D.A. The Application Ab-INITIO Results and Physico-empirical models for calculation of thermodynamic properties of BCC- solutions of the Fe-Cr system. // The Discussion Meeting on Thermodynamics of Alloys (TOFA). Krakow, 2008. p.56.
13. Udovsky A. L., Kuznetsov V.N., Vasilyev D.A. The application of physical-empirical models for analysis of physical and thermodynamic properties of BCC – alloys of the Fe-Cr system.// 16th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE), 2008, Dresden. Max-Planck-Institute. p.144.

14. Удовский А.Л., Васильев Д.А. Расчет термодинамических функций ОЦК-растворов в системе Fe-Cr. // Труды IX Росс. сем. компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов. г. Курган, 2008. С. 27-29.

15. Udovsky A.L., Vasilyev D.A. Calculations and analysis of thermodynamics functions of BCC- alloys of the Fe-Cr system by physical-empirical mode.// JETC 10, Copenhagen, 2009, p. 226-229.

16. Удовский А.Л., Васильев Д.А. Вывод энергии смешения для 3-х подрешетчатой модели в приближении взаимодействия атомов в первых 2-х координационных сферах для бинарных систем. // Труды X Российского семинара. Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов. г. Курган, 2010, С.26-28.

17. Удовский А.Л., Васильев Д.А. К вопросу разработки метода расчета энергии образования сплавов на основе трех-подрешетчатой модели в применении к системе Fe-Cr.//XIII Российская конференция МиШР-13. Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. г. Екатеринбург, 2011, с.73-76.

18. Удовский А.Л., Купавцев М.В., Васильев Д.А. Метод решения системы уравнений состояния в рамках трех-подрешетчатой модели в приближении 3-х координационных сфер для ферромагнитных ОЦК растворов системы Fe-Cr.// Четвертая международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» DFMN, г. Москва, 2011г. с.967.

19. Удовский А.Л., Купавцев М.В., Васильев Д.А. Моделирование ближнего порядка в рамках трех-подрешеточной модели в приближении 3-х координационных сфер для оцк-фазы системы Fe-Cr.// Третья Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». ИМЕТ, Москва, 2012, с. 578-579.

20. Удовский А.Л., Купавцев М.В., Васильев Д.А. Расчет ближнего порядка и статических смещений атомов в рамках трех-подрешеточной модели в приближении 3-х координационных сфер для оцк-фазы системы Fe-Cr.// Международная научная конференция «Механические свойства современных конструкционных материалов», научные чтения, приуроченные к 115-летию члена-корреспондента И.А. Одингга», ИМЕТ, Москва, 2012г. с.250-252.

21. Удовский А.Л., Купавцев М.В., Васильев Д.А. Инверсия концентрационной зависимости параметров ближнего порядка ОЦК – растворов системы Fe-Cr: теория и моделирование.// 11-ый Росс. сем. «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов» г. Курган. 2012, С. 9-12.

### Цитируемая литература

1. Landa A., Soderlind P., Turchi E.A. Density-functional study of the U-Zr system// J. of Alloys and Comp., 2009. V. 478. P.103-110.

2. Dudarev S.L. et al. The EU program for modeling radiation effects in fusion reactor materials: An overview of recent advances and future goals J. Nucl. Mater. 386-388. 2009, pp. 1-7.

3. Удовский А.Л. Гл. 15. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОМПЬЮТЕРНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ. Том 4. Физические основы прочности. Радиационная физика твердого тела. Компьютерное моделирование. Учебник «Физическое материаловедение». Москва. МИФИ, 2008.

4. Kurata, M., et al. Thermodynamic assessment of the Fe-U, U-Zr and Fe-U-Zr systems. *Journal of Alloys and Compounds* vol. 271-273 June 12, 1998. p. 636-640.
5. Dinsdale A.T. Data for Pure Elements.//CALPHAD. 1991. V. 15. № 4. 317-425.
6. Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М.: Мир, 1972.
7. Freyss M., Petit Th., Crocombette J-P. Point defects in uranium dioxide: Ab initio pseudopotential approach in the generalized gradient approximation // *Journal of Nucl. Materials*. 2005. V.347. P.44-51.
8. Sluter M.H.F. Ab initio lattice stabilities of some elemental complex structures //CALPHAD. 2006. V.30. P. 357–366.
9. Sheldon R.I., Peterson D.E. The U-Zr (Uranium-Zirconium) System. //Los Alamos National Laboratory. *Bulletin of Alloys Phase Diagrams*. v. 10. 1989. № 2. p. 165-181.
10. Удовский А.Л. Температурные зависимости термодинамических свойств многофазных сплавов // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1991. № 4. С. 34.
11. Takahashi Y., Yamamoto K., Ohsato T., Shimada H., Terai T. Heat capacities of uranium – zirconium alloys from 300 to 1100K // *Journal of Nuclear Materials*, 1989. v.167. p.147-151.
12. Schroeder K. Specific Heat of Cr-Fe Alloys from -140° to 350°C. // *Phys. Rev*. 1962. V. 125, No. 4. 1209–1212.
13. Удовский А.Л. Трехподрешеточная модель, учитывающая анизотропию спиновой плотности, ближний порядок и размерный фактор для двойных систем Fe-Cr(V, Mo)// *Металлы* №5, 2011. с. 121-143.
14. Новикова С. И., Тепловое расширение твердых тел. Академия наук СССР, ИМЕТ, Наука, Москва, 1974.
15. Andersson J.O., Sundman B. Thermodynamic Properties of the Cr-Fe System //CALPHAD 11. 1987. p.83-92.
16. Xiong W. et al. An improved thermodynamic modeling of the Fe–Cr system down to zero Kelvin coupled with key experiments. *CALPHAD* 35 (2011) p. 355–366.
17. Мирзоев А.А., Ялалов М.М., Мирзаев Д.А. Расчет энергии смешения сплавов Fe–Cr первопринципными методами компьютерного моделирования // *ФММ*, 2003, т. 97, с.336-343.
18. Costa B. F. O., Cieslak J., Dubiel S. M. Anomalous behavior of the Debye temperature in Fe-rich Fe-Cr alloys. //Cornell University Library, available on-line: <http://arxiv.org/abs/0810.0123v1> (Submitted on 1 Oct 2008).
19. Olsson P., et al. Ab-initio formation energies of Fe–Cr alloys. // *J.Nuclear Materials*. 2003. V. 321. p.84-90.