

Zr 在 α U 中的溶解焓和过剩熵的第一性原理 计算研究

屈哲昊¹, 冯伟², 高春来³

(1. 中国原子能科学研究院 反应堆工程技术研究所, 北京 102413)

(2. 中国原子能科学研究院 核工程设计研究所, 北京 102413)

(3. 淮阴工学院 数理学院, 江苏 淮安 224001)

摘要: 针对 U-Zr 相图中富 U 端 Zr 在 α U 中的固溶度曲线所需的溶解焓和过剩熵, 分别进行了第一性原理计算并与实验数据进行了对比分析。对于 Zr- α U 固溶体转变为 δ UZr₂ 时对应的溶解焓和过剩熵, 采用 SQS 模型得到每个 Zr 原子对应的结果为 1.437 eV/Zr atom 和 1.060 k_B/Zr atom, 采用 disorder 模型得到每个 Zr 原子对应的结果为 1.420 eV/Zr atom 和 0.732 k_B/Zr atom。基于实验数据, 分析拟合得到的每个 Zr 原子的溶解焓为 -0.823 ± 0.712 meV/Zr atom, 过剩熵为 5.880 ± 9.976 k_B/Zr atom。对比理论计算和拟合实验数据的结果发现, 振动熵对固溶度的影响不可忽略, 并且理论和实验数据相差较大的原因可能与理论计算中设置的 δ UZr₂ 中 Zr 的位置与实验中的具体结构位置参数不尽相同有关。

关键词: 第一性原理; 溶解焓; 过剩熵; 振动熵

中图分类号: TL27

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)12-3398-09

U-Pu-Zr 合金同陶瓷核燃料、混合氧化物核燃料相比具有较高的热导率、较高的燃耗率, 可以保障核反应堆安全运行而被视为第 4 代核反应堆的核心核燃料^[1-2]。其中, 作为核心核燃料应用关键的物理参数是热导率, 热导率会受到合金的相结构和体积分数等因素的影响。因此, 判断不同温度下的相结构及相体积分数对合金核燃料热导率的分析具有重要的指导意义。对 U-Pu-Zr 合金, 其基础合金为 U-Zr 合金。因此, 对 U-Zr 合金的相结构和相体积分数的研究有助于进一步对 U-Pu-Zr 合金的相结构和相体积分数的分析^[2-5]。对 U-Zr 合金相结构和体积分数进行实验和理论研究的重要基础是 U-Zr 二元相图。

根据 U-Zr 二元相图文献^[1,2,6], 随着温度的升高, U 存在 3 种同素异构体, 分别为 α U、 β U 和 γ U, 对应的转变温度分别为 942.15 和 1049.15 K^[6]。当加入少量的 Zr 时, 在影响转变温度的同时, 可形成含 Zr 的固溶体和第二相。在低于 942.15 K 且高于 880.15 K 时, 在富 U 端对应的两相分别为 α U 固溶体相和 γ_2 相。在低于 880.15 K 时, 为 α U 固溶体相和 δ UZr₂ 相。因为核燃料在服役期间对应的温度在 600 K 左右, 所对应的相为 α U 固溶体相和 δ UZr₂ 相。因此需要针对富 U 端 α U 固溶

体相和 δ UZr₂ 相共存部分的相图进行深入研究。

实验上对富 U 端的 U-Zr 二元系实验测量可以利用金相法^[7]、热分析法^[8-9]等方法完成。其中, 对 Zr 在富 U 端 α U 中的固溶度数据主要参考 Zegler 等人^[8]基于金相法测量的结果, 其中 Zr 在 α U 中固溶度数据在 500 °C 时为 0.09% (质量分数) (0.23at%)。根据目前文献调研的结果, 后续尚未有 Zr 在 α U 中的固溶度测量的实验报道。

Zr 在 α U 中固溶度数据的缺乏主要原因在于实验过程中样品的易氧化性、放射性、生物毒性以及较长的热处理时间。因此, 可以结合实验数据和理论上相图计算模型 (calculation phase diagram, CALPHAD)^[10]拟合获得 Zr 在 α U 中的固溶度曲线, 但拟合结果的准确程度将受到极有限实验数据的限制。除了采用 CALPHAD 方法拟合实验数据, 还可以采用第一性原理计算方法结合热力学模型获得固溶度计算或其它计算所需的热力学参数信息^[11-12]。基于第一性原理和热力学模型计算溶质原子在金属基体中的热力学数据后再模拟固溶度曲线的方法已经被广泛应用于 Al-Sc、Al-Zr、Al-Er、Al-Cu、Al-Ti 等二元体系的研究中^[13-18]。对 U-Zr 体系, 利用第一性原理进行固溶度所需的热力

收稿日期: 2023-12-12

作者简介: 屈哲昊, 男, 1983 年生, 硕士, 研究员, 中国原子能科学研究院反应堆工程技术研究所, 北京 102413, 电话: 010-63598096, E-mail: quzhehao@cncmail.cn

学数据计算时需要考虑 U 的特点。U 作为锕系稀土元素, 其 5f 电子的自旋极化性质应该进行充分考虑, 原因在于自旋极化在很大程度上影响 U-Zr 体系中存在的金属间化合物 δ UZr₂ 相的稳定性, 同时也会影响 Zr 在 α U 中的固溶度数据结果。

本研究将基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) [19-20], 对比计入和不计入 5f 电子自旋极化的计算结果, 获得模拟 Zr 在 α U 中的固溶度曲线所需要的溶解焓和过剩熵。结合第一性原理计算结果, 评估在 U-Zr 体系中, 5f 电子的不同处理方法对 U-Zr 二元系固溶度计算结果的影响。最后, 通过对比实验结果, 拟合获得固溶度数据。在此基础上, 绘制出对应的 Zr 在 α U 中的固溶度曲线。

1 计算方法

1.1 第一性原理计算方法

1.1.1 热力学性质计算方法

在本研究中, 基态能量的计算基于密度泛函理论, 利用维也纳从头算软件包 (Vienna ab-initio simulation package, VASP) [21-22], 计算时采用了周期性边界条件。计算过程中, 外层价电子和内层离子之间的相互作用利用投影缀加平面波 (projector augmented-wave, PAW) 进行描述 [23]。电子之间的交换关联能用 Perdew 等人修正过的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 表示 [24]。计算前, 对截断能和 k 点密度进行了收敛性测试。测试结果显示, 当截断能高于 420 eV, k 空间的格点距离小于 1.5 nm^{-1} 时, 相对能量差小于 1 meV/atom 。因此在计算过程中选择的截断能为 420 eV, k 点网格间距小于 1.5 nm^{-1} 且利用 Monkhorst-Pack 方法获得 [25-26]。在结构优化中, 对晶格结构和原子内坐标进行了充分弛豫, 弛豫过程中采用了共轭梯度算法, 电荷占位采用一阶 Methfessel-Paxton 方式 [27], 能量展宽小于 0.10 eV。弛豫过程中设定的系统总能收敛标准小于 0.1 meV, 电子自洽总能收敛标准小于 10^{-7} eV 。在进行静态计算过程中, 电子占位采用 Blöchl 修正过的四面体方法 [23]。

静态计算结果获得的基态能量对应系统处于 0 K 时的能量, 没有考虑温度引起的热振动对相关系统热力学性质的影响。为了计入温度对系统热力学性质的影响, 在本研究过程中, 首先利用超胞法结合原子的有限位移获得对应结构的二阶力常数, 然后通过力常数矩阵对角化可以获得声子频率, 进而获得相关结构的热振动物理量。计算中, 对优化后的结构进行了不同维度的扩胞处理以保证计算结果的收敛性。进行热振动进行计算时, 采用的接口软件为 Phonopy [28-29]。

1.1.2 U 和 Zr 原子的赝势和富 U 端 U-Zr 晶体结构

计算中, U 的价电子结构为 $6s^2 6p^6 7s^2 5f^3 6d^1$, Zr 的价电子结构为 $4s^2 4p^6 5s^2 4d^2$ 。由于 U 的 5f 电子易于形成局域磁矩, 在计算过程中应当考虑 5f 电子具有的磁性以及自旋-轨道耦合 (SOC) 作用。但由于计入磁性以及自旋-轨道耦合时计算量巨大, 极为耗时。因此, 在研究过程中, 对比分析了考虑 U 的自旋极化 (ISPIN=2) 和非自旋极化 2 种情况, 以评估其对体系性质的影响。

根据 U-Zr 相图 [6, 30], 在 600 K 时, 富 U 端存在 α U 相和 δ UZr₂ 相。 α U 相和 δ UZr₂ 相的相结构示意图绘于图 1。 α U 相属于斜方晶系 (orthorhombic) [31], 空间群为 Cmcm。 δ UZr₂ 属于六方结构 [32], 空间群为 C32 [32], 虽然在 U-Zr 二元相图中为非固定化学计量比的金属间化合物 [1, 2, 6], 但文献 [32] 通常认为对应结构中有 3 个非等价位置被 U 原子和 Zr 原子分别占据。其中, (0, 0, 0) 位置被 Zr 原子占据, (2/3, 1/3, 1/2) 和 (1/3, 2/3, 1/2) 被 U 和 Zr 原子随机占据, 每种原子占据的概率为 50%。其简单的晶体结构示意图如图 1b 所示。对 δ UZr₂ 进行计算时, 分别利用了无序结构 (disordered structure) 和特殊准随机结构 (special quasirandom structure, SQS) [33] 进行模拟。其中, 无序结构的产生利用软件 disorder 生成 [34], 特殊准随机结构来源于文献 [35]。在利用软件 disorder 生成无序结构时, 对图 1b 所示的 δ UZr₂ 单胞在 c 轴方向上进行扩胞, 将扩胞前对应单胞的 (2/3, 1/3, 1/2) 和 (1/3, 2/3, 1/2) 2 个位置的原子进行随机替换, 替换时保证对应单胞的 2 个位置的 U、Zr 的原子比为 1:1。之后对替换后的结构进行能量测试, 选用能量最低的结构作为最终计算所采用的结构。测试结果发现, 在 c 轴方向上进行 4 倍扩胞后, 即达到 12 个原子时, 可以从产生的随机结构中找到达到能量的最低值的 δ UZr₂ 结构, 和文献 [35] 所采用的 SQS 模型包含的原子个数一致。

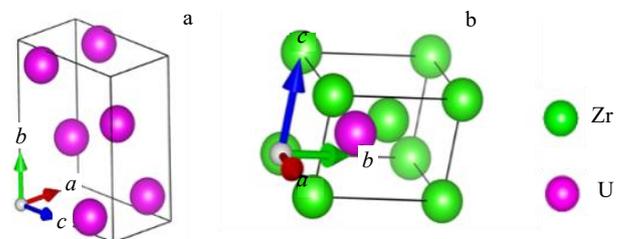


图 1 α U 和 δ UZr₂ 的晶体结构示意图

Fig.1 Schematic diagrams of crystal structure of α U (a) and δ UZr₂ (b)

1.2 固溶度定义及计算模型

析出相为 δUZr_2 时, 决定 αU 固溶体中溶质原子 Zr 的固溶度曲线的热力学数据由 Gibbs 自由能定义和达到相平衡时对应的元素之间的化学势相等关系确定^[13,36]。在相同的热力学条件限制下, δUZr_2 与 αU 固溶体达到相平衡时, 且忽略非平直界面造成的 Gibbs-Thomson 效应时^[37], 每个溶质 Zr 原子从固溶体中转变为 δUZr_2 时对应的 Gibbs 自由能变化量为 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ 。其中, ΔH 为溶解焓 (solution enthalpy), 用 ΔH_{sol} 表示。 ΔS 对应 Zr 原子的熵值改变量, 为过剩熵 (excess entropy), 用 ΔS_{sol} 表示。值得注意的是, 过剩熵与组态熵无关, 只与非组态熵有关, 主要来源为振动熵^[13]。根据以上关于相平衡的基本理论和正则溶体 (regular solution) 模型获得的 δUZr_2 与 αU 固溶体之间达到相平衡时所对应的 Zr 的固溶度的表达式为^[38]:

$$\begin{aligned} C_c &= \exp\left[\frac{\Delta G(\delta\text{UZr}_2)-\Delta G(\text{U}_n\text{Zr})}{k_B T}\right] \\ &= \exp\left[\frac{\Delta H(\delta\text{UZr}_2)-\Delta H(\text{U}_n\text{Zr})}{k_B T}\right] \cdot \exp\left[\frac{\Delta S(\delta\text{UZr}_2)-\Delta S(\text{U}_n\text{Zr})}{k_B}\right] \\ &= \exp\left[\frac{\Delta H_{\text{sol}}}{k_B T}\right] \cdot \exp\left[-\frac{\Delta S_{\text{sol}}}{k_B}\right] \end{aligned} \quad (1)$$

式中, k_B 为玻尔兹曼常量。

需要注意的是, 自由能计算中需要考虑溶质浓度对固溶体性质的影响。根据相关实验结果^[8], 500 °C 时 Zr 在 αU 中的固溶度为 0.09% (质量分数) (0.23at%), 与 Sc 在 Al 中的固溶度相当。在利用第一性原理计算 Sc 在 Al 中的固溶度数据时, 可以将 Al-Sc 固溶体作为稀固溶体处理^[39], 结合正则溶体模型获得了与 L1₂ 结构 Al₃Sc 达到相平衡时 Sc 在 Al 中的固溶度曲线, 获得的结果与实验结果符合很好^[13,39]。因此, 计算 Zr 在 αU 中的固溶度时也可以利用稀固溶体模型进行处理。

在对金属间化合物 δUZr_2 进行计算过程中, 需要考虑体系的单点能、简谐振动能、非简谐振动能、电子自由能的贡献。对 Al-Sc 相图中富 Al 端 Sc 的固溶度计算结果以及 Cu 等在 Al 中的固溶度计算结果^[13,17]进行分析后发现, 单点能之外的简谐振动能、非简谐振动能以及电子自由能的贡献可以忽略不计。前期测试结果显示, 单点能之外的其它能量以及压强给形成能结果带来的影响小于 1 meV/atom, 低于能量测试标准, 因此可以忽略不计。根据以上的分析, 将对溶质 Zr 原子的溶解焓和过剩熵的理论模型和计算模型进行分别阐述。

1.2.1 溶解焓及计算模型

溶解焓的物理意义为每个溶质原子从固溶体态转变为有序化合物过程中焓的改变量^[38]。在本计算过程中为每个 Zr 原子从 αU 的固溶体中转化为 δUZr_2 的过程中焓的改变量。由于第一性原理计算方法无法准确获得单个原子在某个结构中的能量以及相变过程中焓的改变量, 因此溶解焓在计算过程中需用相关结构的形成焓差值进行代替^[39]:

$$\Delta H_{\text{sol}} = \left(\frac{3}{2}\right)\Delta H_{\text{ord}}^{\text{eq}}(\delta\text{UZr}_2) - \Delta H_{\text{imp}}(\text{Zr}) \quad (2)$$

式中, $\left(\frac{3}{2}\right)\Delta H_{\text{ord}}^{\text{eq}}(\delta\text{UZr}_2)$ 为有序结构 δUZr_2 中每个 Zr 原子的形成焓, $\Delta H_{\text{ord}}^{\text{eq}}(\delta\text{UZr}_2)$ 为每个 δUZr_2 原子的形成焓。定义为:

$$\Delta H_{\text{ord}}^{\text{eq}}(\delta\text{UZr}_2) = E(\delta\text{UZr}_2) - \left[\left(\frac{2}{3}\right)E(\text{Zr}) + \left(\frac{1}{3}\right)E(\text{U})\right] \quad (3)$$

式中, $E(\delta\text{UZr}_2)$ 为有序结构 δUZr_2 的基态能量, $E(\text{Zr})$ 和 $E(\text{U})$ 分别为平衡状态下 Zr 和 U 的基态能量。在本研究过程中, Zr 的基态结构为六方结构。单位为 eV/atom。

$\Delta H_{\text{imp}}(\text{Zr})$ 为 U_nZr 中每个 Zr 原子的稀溶质混合焓。稀溶质混合焓定义为:

$$\Delta H_{\text{imp}}(\text{Zr}) = E(\text{U}_n\text{Zr}) - [nE(\text{U}) + E'(\text{Zr})] \quad (4)$$

式中, $E(\text{U}_n\text{Zr})$ 、 $E(\text{U})$ 、 $E'(\text{Zr})$ 分别为含 Zr 的 U 超胞、 αU 以及具有虚拟 αU 结构的 Zr 的基态能量。其中, $E(\text{U})$ 和 $E'(\text{Zr})$ 的单位为 eV/atom。在本研究过程中, $n=31$ 。

1.2.2 过剩熵的计算理论及模型

过剩熵的计算表达式为:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{imp}}(\text{Zr}) - \left(\frac{3}{2}\right)\Delta S_{\text{ord}}^{\text{eq}}(\delta\text{UZr}_2) \quad (5)$$

式中, $\Delta S_{\text{imp}}(\text{Zr})$ 为每个 Zr 杂质原子的形成振动熵, ΔS 的单位为 $k_B/\text{Zr atom}$ 。本研究利用 Zr 在 U_{31}Zr 超胞中 Zr 原子的分解声子态密度 (atom-decomposed phonon density of state)^[40]的低阶矩 (the lowest-order moment) 代替。

$$\Delta S_{\text{imp}}(\text{Zr}) = \overline{\ln \omega_i} \quad (6)$$

式中, ω_i 为 Zr 在 U_{31}Zr 超胞中的分波声子频率, $\Delta S_{\text{imp}}(\text{Zr})$ 的单位为 $k_B/\text{Zr atom}$ 。 $\Delta S_{\text{ord}}^{\text{eq}}(\delta\text{UZr}_2)$ 为有序结构 δUZr_2 的形成振动熵为:

$$\Delta S_{\text{ord}}^{\text{eq}}(\delta\text{UZr}_2) = S_{\text{ord}}^{\text{eq}}(\delta\text{UZr}_2) - \left(\frac{2}{3}S_{\text{Zr}}^{\text{eq}} + \frac{1}{3}S_{\text{U}}^{\text{eq}}\right) \quad (7)$$

式中, $S_{\text{ord}}^{\text{eq}}(\delta\text{UZr}_2)$ 为有序结构 δUZr_2 , $S_{\text{Zr}}^{\text{eq}}$ 和 S_{U}^{eq} 分别为平衡结构的 Zr、U 振动熵 (单位为 k_B/atom)。

有序结构 δ UZr₂ 的形成振动熵差值可以通过分别计算有序结构 δ UZr₂、平衡结构 Zr 和 U 的声子谱差值 $\Delta g(\omega)$ ，即有序结构 δ UZr₂ 的声子谱态密度 $g_{\delta\text{UZr}_2}(\omega)$ 减去对应成分的声子谱态密度获得。声子谱差值定义式为：

$$\Delta g_{\delta\text{UZr}_2}^{\text{eq}}(\omega) = g_{\delta\text{UZr}_2}^{\text{eq}}(\omega) - \frac{2}{3}g_{\text{Zr}}^{\text{eq}}(\omega) - \frac{1}{3}g_{\text{U}}^{\text{eq}}(\omega) \quad (8)$$

式中， $g_{\delta\text{UZr}_2}^{\text{eq}}(\omega)$ 、 $g_{\text{Zr}}^{\text{eq}}(\omega)$ 、 $g_{\text{U}}^{\text{eq}}(\omega)$ 分别为有序结构 δ UZr₂、平衡结构的 Zr、U 的振动态密度，单位为 1/THz。 ω 为声子振动频率，单位为 THz。根据形成振动熵 ΔS_{vib} 的计算公式^[13]可知，在分别获得有序结构 δ UZr₂、平衡结构的 Zr、U 的振动态密度之后，通过对声子态密度的积分^[38]即可获得有序结构 δ UZr₂ 的形成振动熵。

2 结果与讨论

2.1 溶解焓计算结果

2.1.1 α U 的优化计算结果

对 α U 的晶格常数优化结果以及文献结果列于表 1 中。从表 1 中可以看出，本研究中优化获得的晶格常数略低于文献[41]中所列的实验值和其它文献计算获得的结果。其主要来源是在本研究中所获得的结果是基于温度为 0 K 的计算结果，而实验中得到的结果是在有限温度下获得的。本工作优化后的晶格常数比其它计算结果稍低的原因在于：(1) 对离子-电荷之间相互作用描述的不同。本研究时基于赝势方法中的 PAW 近似，而其它的计算中的近似部分来源于原子球近似，

表 1 α U 的晶格常数计算结果

Table 1 Calculated lattice parameters of α U

$a/\times 0.1 \text{ nm}$	$b/\times 0.1 \text{ nm}$	$c/\times 0.1 \text{ nm}$	Ref.
2.808	5.826	4.920	Present work (PAW)
2.810	5.826	4.972	Present work (PAW-spin)
2.854	5.870	4.955 ^[42]	-
2.852	5.865	4.945 ^[41]	Exp.
2.8444	5.8689	4.9316 ^[43]	4.2 K Exp.
2.8364	5.8666	4.9396 ^[43]	50.0 K Exp.
2.8377	5.8672	4.9377 ^[43]	78 K Exp.
2.8537	5.8695	4.9548 ^[43]	298.0 K Exp.
2.85360	5.86984	4.95552 ^[44]	298.0 K Exp.
2.845	5.818	4.996 ^[45]	FP-LMTO
2.797	5.867	4.896 ^[46]	SOC(PAW91)
2.800	5.896	4.893 ^[46]	Scalar relativistic (PAW91)
2.8105	5.8605	4.9179 ^[31]	GGA(PW91)

如文献[43]的结果。(2) 磁性的影响。为了对比，本研究中只考虑了 U 原子 5f 电子的磁性，而在文献[31,35]中除了考虑磁性外，还计入了自旋-轨道耦合效应，以及在位库仑作用 U 的影响。

2.1.2 δ UZr₂ 的结构优化结果

对 δ UZr₂ 的优化结果和实验测量结果列于表 2。在对 δ UZr₂ 进行优化的过程中，本研究分别采用了 2 种模型，1 种是由 3 个原子组成的单胞结构，第 2 种是在 c 轴方向上扩胞后随机替换的无序结构。3 个原子单胞的非磁性优化结果列于第 3 行。结果显示在未考虑磁性时的优化结果显示， a 、 b 两轴的晶格常数高于实验测量值， c 轴的结果低于实验测量值，原因如 1.2.1 所述，是 GGA 近似造成的结果。对无序结构分别进行了不含磁性和含磁性的优化，优化结果列于第 4 行和第 5 行。结果显示，不含磁性的优化结果同单胞的优化结果一致，说明不含磁性的无序结构不明显影响晶格常数的优化。当简单考虑磁性的贡献时， a 、 b 对应的数据明显低于实验值，而 c 轴结果接近于实验值。其原因可能来源于考虑磁性给 5f 电子带来的各向异性更加明显，这种效应在含有 4f 电子的计算体系中也有类似效应产生，即对六方结构，造成 a 、 b 两轴明显缩短， c 轴明显增加^[47]。

2.1.3 形成能和溶解焓计算结果

结合以上优化计算的结果以及形成能定义式 (3)，考虑自旋极化后利用 SQS 模型和 disorder 模型获得的 δ UZr₂ 的形成能数据大于零，分别为 0.034 和 0.045 eV/atom，同时也高于文献中所获得的 -0.045~0.058 eV/atom 的数值^[35,48]和实验获得的形成能 -0.04±0.1 eV/atom^[49]。但符合 Xie 等^[35]在优化计算时考虑自旋极化、只优化结构大小而不优化原子内坐标而获得的结果 0.058 eV/atom。在不考虑 5f 电子的强关联效应时，获得的形成能数据远大于零的主要原因是赝势相对于全势对 5f 电子描述的不完备造成的^[50]。值得注意的是，若不采用超胞，采用单胞对 δ UZr₂ 的形成能计算时，无论是否考虑自旋极化，获得的形成能约 0.200 eV/atom，远远大于零，和实验结果以及稳定性的形成能判据相悖。因

表 2 δ UZr₂ 的晶格常数的计算结果

Table 2 Calculated lattice parameters of δ UZr₂

$a, b/\times 0.1 \text{ nm}$	$c/\times 0.1 \text{ nm}$	a/β	γ
5.049	3.030	90	120
5.049	3.030	90	120
5.000	3.087	90	120
5.025	3.086 ^[33]	-	-

此, 对 δUZr_2 的初始结构的选择对稳定性的判断以及溶解焓计算的影响不可忽略。

结合形成能数据和溶解焓计算公式(4), 利用 SQS 模型和 disorder 模型获得的 Zr 的溶解焓分别为 1.437 和 1.420 eV/Zr atom。

2.2 过剩熵计算结果

在获得优化结构信息的基础上, 利用超胞法对相关结构的振动性质进行了计算, 从而根据公式(7) 获得其振动熵。由于对 Zr 的振动性质研究较多, 所以在本研究过程中对 Zr 的振动性质计算结果不再列出。只给出 αU 和 δUZr_2 的振动性质计算结果。

2.2.1 αU 振动性质计算结果

分别考虑电子自旋和不考虑电子自旋对 αU 的热振动性质计算带来的影响及结果绘于图 2 和图 3 中。图 2 是计算获得的 αU 的声子谱和态密度图。其中, 绿色线为不考虑电子自旋获得的结果, 紫色线考虑自旋获得的结果, 红色的点为 Crummett 等人^[51]利用中子测量获得的实验结果。从图 2a 中可以看出, 本研究中, 是否考虑电子自旋对声子谱计算结果带来的影响较小, 与实验测量结果吻合, 同时, 对比发现, 本研究的计算结果与 Bouchet 等^[52]、Yang 等^[31]、Zhou 等^[53]利用第一性原理计算获得的结果一致。值得注意的是, 在 Zhou 等^[53]发表的文章中, 并没有阐述是否考虑自旋极化、自旋轨道耦合以及其它电子之间的相互作用给声子谱计算带来的影响, 其原因可能是文章关注的重点是热导率的计算, 在考虑自旋极化化之后会带来二阶、三阶力常数计算上的困难, 因此未考虑电子自旋极化性质对声子谱结果的影响。Bouchet 等^[52]的计算结果是基于 GGA 的范数不变赝势 (norm-conserving pseudopotential, PP), 利用 Abinit 软件完成的计算, 计算结果发现, 自旋-轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 对 αU 的声子频率的影响可以忽略。这也说明自旋极化外的其它效应, 如自旋-轨道耦合, 对声子计算结果的影响可以忽略, 和本研究计算结果一致。

本研究在获得了 αU 的声子谱和声子态密度后, 通过计算获得了 αU 的定容摩尔热容 C_v 。 αU 的定容摩尔热容 C_v 的计算结果绘于图 3 中。实验上对 αU 的热容测量是在定压条件下进行的, 因此实验测量获得的定压摩尔热容值无法同本研究中的定容摩尔热容进行直接对比。虽然对 αU 的定容摩尔热容计算超出了本研究内容, 因此不进行讨论。但是通过分析 C_v 的计算结果可以发现, 当温度接近 300 K 时, 计算获得的结果趋向于 Dulong-Petit 极限值 $24.292 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 。这间接证明了本研究对 αU 热振动计算结果的有效性。

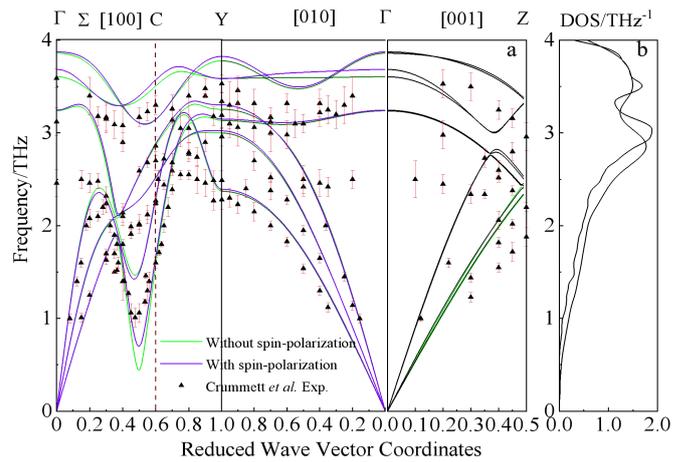


图 2 计算获得的 αU 的声子谱及态密度

Fig.2 Calculated phonon dispersion (a) and DOS (b) curves for αU

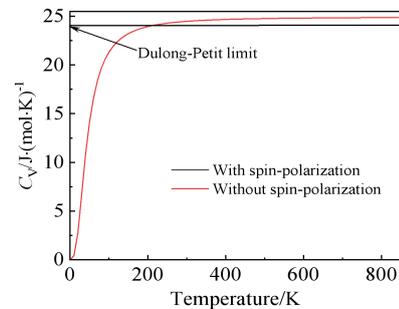


图 3 计算获得的 αU 的定容摩尔热容

Fig.3 Calculated constant-volume specific heat of αU

2.2.2 δUZr_2 振动性质计算

对 δUZr_2 的声子谱和声子态密度计算结果绘于图 4 中。利用 SQS 结构获得的声子谱和声子态密度绘于图 4a 和图 4b 中, 利用 disorder 结构获得的声子谱和声子态密度绘于图 4c 和图 4d 中。其中, 图 4a 和图 4c 中所示的声子谱路径是根据 Hinuma 等所建议的路径所设定^[54]。

经过对图 4a 和图 4c 所示的结果分析发现, 无论是 SQS 结构还是 disorder 结构, 在 γ 点附近都存在微小的虚频部分。通过分析现有的 U-Zr 二元相图发现, 靠近富 U 端形成的 U-Zr 二元化合物只有 δUZr_2 , 因此分析虚频出现的主要原因并不是由于 δUZr_2 为非稳定结构或者会发生相变, 虚频出现的原因只能是计算过程中的相关近似所引发的问题。首先是赝势的因素, 同全势计算结果相比, 利用 VASP 组构建的赝势对 U 的态方程进行拟合时获得的体模量等力学性能参数时会出现误差^[50]。对比分析发现, 赝势也会对力常数等原子间作用力的计算也会产生一定的误差, 只是给力

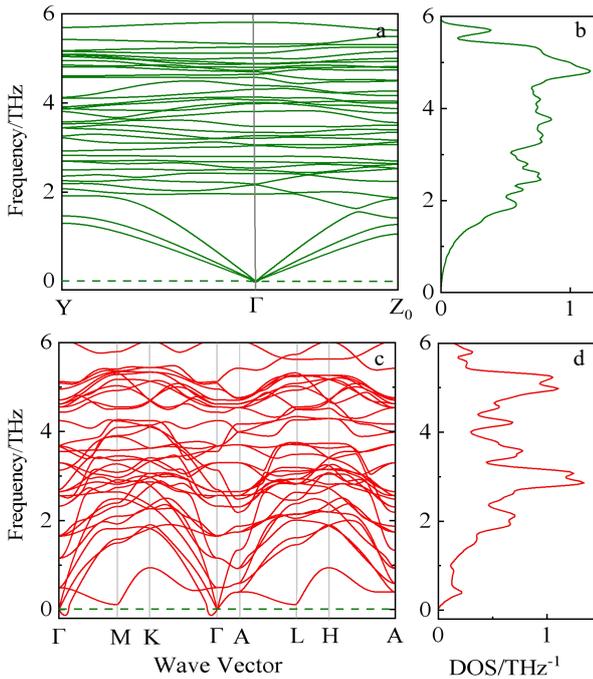


图 4 利用 SQS 和 disorder 结构获得的 δ UZr₂ 的声子谱和态密度
Fig.4 Calculated phonon dispersions curves and DOS for δ UZr₂ by SQS (a-b) and disordered (c-d) structures

常数等原子间作用力计算带来的误差要小于对能量计算产生的误差,减少误差需要对 U 的赝势进一步进行优化和修正。其次,是无序结构模型造成的结果。在相关文献[35]和本研究过程中,分别采用了不同的无序结构模型对 δ UZr₂ 进行模拟,模拟过程所采用的 U、Zr 原子的数量比为 1:2,同相图中 δ UZr₂ 为存在一定成分范围的金属间化合物之间存在明显差别。同时,模拟过程中采用的原子数量有限,无法重复实际状态下 δ UZr₂ 中 U、Zr 原子的无序分布,导致计算中对 δ UZr₂ 基态结构产生动力学非稳定性的判断,这需要建立新的模型或者用新的无序结构来模拟 δ UZr₂。值得注意的是,通过对比本研究中未给出的利用 δ UZr₂ 单胞获得的振动性质计算结果发现,利用单胞获得的声子振动谱中存在不可忽视的虚频部分,显示出 δ UZr₂ 单胞为非稳定结构,与相图结果明显不符,SQS 结构和 disorder 结构获得的热振动性质结果更符合实验和相图分析对 δ UZr₂ 的判断。再次,U 的 5f 价电子本身特点带来的影响。Xie 等人^[35]在对 U-Zr 体系的体积、能量等性质的讨论中指出,自旋-轨道耦合以及电子之间的强关联作用不能忽视。因此,若要进一步提高计算结果的可靠性,需要评估 U 的 5f 电子中存在的自旋-轨道耦合等强相互作用对晶格振动即声子谱的影响。

图 4b 和图 4d 分别为利用 SQS 结构和 disorder 结构获得的声子态密度 (phonon density of states, DOS)。两者时间的差别主要在 2~4 THz 之间。通过分析分波声子态密度发现,在此频率区间的声子态密度的主要来源为 U 原子。通过分析优化后的原子间距发现,2 个模型中 U 原子和最近邻 U 原子之间的距离不同导致的力常数不同而引起的。在 SQS 模型中,考虑自旋后,U 同最近邻 U 原子之间的平均间距为 0.2698 nm,而 disorder 模型中 U 的平均最近邻间距为 0.2754 nm。同时也发现,2 种构型中的 U 和 Zr 之间的最近邻间距也存在不同。最近邻原子间距的不同导致 U 的分波声子态密度在 2 种模型中出现了明显的差异,最终导致在 2~4 THz 总的声子态密度的差别。

对不同模型结合考虑电子自旋获得的定容摩尔热容 C_V 计算结果绘于图 5 中。通过调查现有文献后发现,对 δ UZr₂ 的定容热容缺乏实验数据供理论计算结果对比,但是利用 2 种模型所获得的结果都趋向于 Dulong-Petit 极限值,这与利用单胞计算时获得的定容摩尔热容值在高温情况下远低于 Dulong-Petit 极限值形成鲜明对比,这也说明了本研究过程中对 δ UZr₂ 进行声子计算时获得的结果的可靠性。

2.2.3 含 Zr 超胞振动性质计算及过剩熵计算结果

对含 Zr 的超胞,计算获得的分波态密度绘于图 6 中。图 6 中,红色的实线对应 U 原子的分波声子态密度,蓝色实线代表 Zr 原子的分波声子态密度。通过分析数据结果发现没有虚频的存在,这说明虽然含 Zr 的超胞中的 Zr 浓度远远大于 Zr 在 α U 中的固溶度,但是在计算模拟过程中可以认为在动力学上是稳定的。其中,较高峰值所对应的原子为 Zr 原子,基于对 Zr 的分波态密度计算结果利用定义式 (6) 进行处理即可获得 Zr 原子的振动熵为 0.814 k_B 。

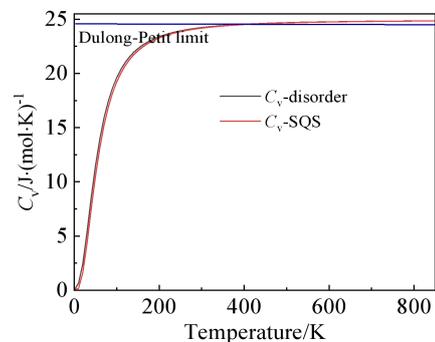


图 5 计算获得的 δ UZr₂ 的定容摩尔热容
Fig.5 Calculated constant-volume specific heat of δ UZr₂ by SQS and disordered structures

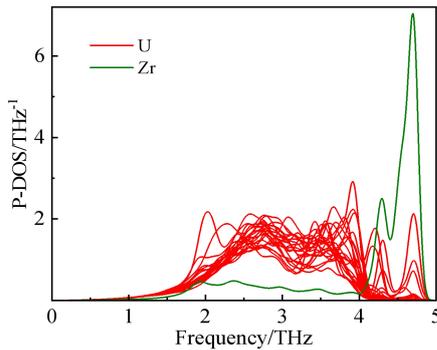


图 6 计算获得的含 Zr 超胞的分波声子态密度
Fig.6 Calculated partial phonon DOS for U₃₁Zr

根据 Zr 原子的振动熵计算结果以及 α U 的振动性质、 δ UZr₂ 的振动性质以及 α Zr 的振动性质计算结果，结合式 (5) 可以获得 Zr 原子溶解在 α U 中的过剩熵。在考虑自旋极化的条件下，利用 SQS 模型获得的结果为 1.060 k_B /Zr atom，利用 disorder 模型获得的结果为 0.732 k_B /Zr atom。2 种模型获得的过剩熵的结果差值的来源是由于模型的差别。具体分析已经在 2.2.2 节中进行详细讨论。

2.3 溶解焓和过剩熵拟合结果及分析

根据溶解度公式 (1)，如果将固溶度的实验数据以及对应的温度进行对数处理，作 $\ln C_e - 1/T$ 图，可以拟合出溶解焓和过剩熵数据。相对于 Zhang 等^[55]对 Er 在 Al 中的溶解焓进行实验数据拟合评估时，对高温部分数据赋予了更高的权重，本研究中采用等权重拟合。原因是由于在 Al-Er 实验测量过程中所对应的实验温度范围较大，超过了 100 K 的变化范围，高温下溶质原子更容易扩散，达到均匀态，因此可以对高温测量数据采用了更高的权重。而本研究中所拟合的实验数据对应的获取温度变化为 100 K 左右，同时，实验过程中均匀化的时间都较长，可以认为样品在实验测量前已经均匀化，因此在拟合过程中对所有的文献实验数据采用了等权重处理。

通过分析拟合实验数据^[8,56-57]获得的 Zr 的溶解焓为 -0.823 ± 0.712 meV/Zr atom，过剩熵为 5.880 ± 9.976 k_B /Zr atom。由于 Zr 原子从 α U 固溶体态转变为 δ UZr₂ 的过程为一个有序化过程，伴随着相邻原子间力常数的加强是一个熵增加的过程，因此，Zr 在此过程中的振动熵值不能为负值，因此把过剩熵的范围修正为 0~15.856 k_B /Zr atom。本研究过程中拟合获得的溶解焓覆盖了 Gomozov 等人^[56]获得的 550 °C (823.15 K)~600 °C (873.15 K) 之间的值 -0.126 eV/Zr atom。造成本研究拟合过程中溶解焓和过剩熵较大不确定性

的主要原因与实验数据量太少有关。Gomozov 等人在线性拟合过程中，所利用的数据点只有 2 个，对应图 7 中橙色的实验点。相对于文献[6,30]研究所获得的固溶度结果，本研究过程中计入了更多的实验数据，所得的结果更能反映的合金的实际情况。

通过对比拟合获得的溶解焓和过剩熵结果和计算结果发现，过剩熵在获得固溶度曲线的过程中所起到了重要作用。同时发现，基于第一性原理获得的溶解焓远大于基于实验数据拟合的结果，这说明在理论计算中，需要进一步考虑 U 原子的 5f 电子的除自旋极化之外因素。过剩熵的计算结果在拟合结果的误差范围内，靠近拟合值的下限。根据 Al-Sc、Al-Er 等^[13,18]二元系固溶度曲线的第一性原理计算结果可知，理论计算获得的溶解焓和过剩熵与实验拟合结果符合的很好。造成本研究获得的计算值同实验拟合值之间较大差异的来源除上文提出的 5f 电子本身的特点之外，还需要进一步提高实验精度，进行实验验证。

2.4 富 U 端 Zr 的固溶度曲线

由于计算获得的溶解焓同实验拟合值之间存在较大误差，因此未绘制出曲线，而只给出根据实验测量值拟合结果获得的 400~600 °C 温度区间 Zr 在 α U 中的固溶度曲线。固溶度曲线绘于图 7 中。其中颜色覆盖的区域对应拟合结果的 5% 误差区域。分析发现，在 500 °C 对应的固溶度测量结果为 0.23at%，拟合获得的结果为 0.15at%。在 579 °C 时，实验测量值为 0.57at%，拟合结果为 0.49at%，同实验测量结果符合的很好。在 550 和 600 °C 时实验测量值为 0.17at% 和 0.26at%，拟合曲线值分别为 0.32at% 和 0.63at%，远远大于实验测量值所获得的结果。造成拟合曲线和实验测量结果之间较大误差的来源为实验上的困难造成了实验数据在较大范围内的分布。实验上可以进一步结合更加精确

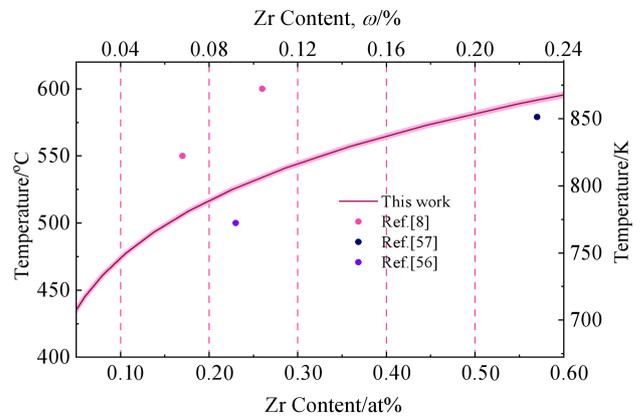


图 7 利用拟合结果获得的 Zr 在 α U 中的固溶度曲线
Fig.7 α U-Zr solubility curves by fitted measured (symbols) value

的电导率测量等方法获得 Zr 在 α U 中的固溶度数据, 以拟合出更精确的溶解焓和过剩熵数据。

3 结 论

1) 通过第一性原理方法获得 δU_{Zr_2} 对应的 Zr 在 α U 中的溶解焓和过剩熵。考虑自旋极化, 利用 SQS 模型和 disorder 模型获得的溶解焓分别为 1.437 和 1.420 eV/Zr atom, 大于实验数据拟合值, 过剩熵的计算结果为 1.060 和 0.732 k_B /Zr atom。同时发现, δU_{Zr_2} 初始构型的选择对溶解焓和过剩熵计算结果的影响不可忽略。

2) 拟合实验数据获得 Zr 在 α U 中对应的溶解焓为 -0.823 ± 0.712 meV/atom, 过剩熵为 5.880 ± 9.976 k_B /Zr atom。

3) 造成计算结果同实验拟合结果不一致的主要原因为理论计算中 δU_{Zr_2} 的结构构型与实验中相关构型可能并不完全一致, 并且实验中可能存在不同的丰富的结构构型。在今后的研究中, 需要进一步考虑 5f 电子强关联性质的同时, 还需要进一步针对 δU_{Zr_2} 进行不同构型的建模, 以期获得 δU_{Zr_2} 体系更为精确的溶解焓和过剩熵。

参考文献 References

- [1] Kanno M, Yamawaki M, Koyama T *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1988, 154(1): 154
- [2] Leibowitz L, Blomquist R A, Pelton A D. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1989, 167: 76
- [3] Harbur D R, Anderson J W, Maraman W J. *Studies on the U-Pu-Zr Alloy System for Fast Breeder Reactor Applications*[R]. Los Alamos: Los Alamos National Lab, 1970
- [4] Pelton A D, Leibowitz L. *Calculation of the Liquidus and Solidus in the Plutonium-Uranium-Zirconium System*[R]. Los Alamos: Los Alamos National Lab, 1988
- [5] Savage H, Seibel R D. *Heat Capacity Studies of Uranium and Uranium-Fissium Alloys*[R]. Los Alamos: Los Alamos National Lab, 1963
- [6] Sheldon R I, Peterson D E. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*[J], 1989, 10(2): 165
- [7] Virot A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1962, 5(1): 109
- [8] Zegler S T. *The Uranium-Rich End of the Uranium-Zirconium System*[R]. Du Page: Argonne National Laboratory, 1962
- [9] Takahashi Y, Yamawaki M, Yamamoto K. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1988, 154(1): 141
- [10] Saunders N, Miodownik AP. *CALPHAD-A Comprehensive Guide*[M]. Oxford: Pergamon, 1998: 299
- [11] Li Junwei, Jia Weimin, Lv Shasha *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(5): 1650
- [12] Zhang Shunmeng(张顺猛), Xiong Kai(熊凯), Jin Chengchen(靳诚臣) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(12): 4533
- [13] Ozolins V, Asta M. *Phys Rev Lett*[J], 2001, 86(3): 448
- [14] Tseng W T, Stark J P. *Philosophical Magazine B*[J], 2006, 70(4): 919
- [15] Clouet E, Sanchez J M, Sigli C. *Physical Review B*[J], 2002, 65(9): 4105
- [16] Mao Z G, Seidman D N, Wolverton C. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(9): 3659
- [17] Ravi C, Wolverton C, Ozoliņš V. *Europhysics Letters*[J], 2006, 73(5): 719
- [18] Gao Chunlai(高春来), Gao Kunyuan(高坤元), Xiong Xiangyuan(熊湘沅) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(8): 49
- [19] Hohenberg P, Kohn W. *Physical Review B*[J], 1964, 136(3): 864
- [20] Kohn W, Sham L J. *Physical Review A*[J], 1965, 140(4): 1133
- [21] Kresse G, Furthmüller J. *Computational Materials Science*[J], 1996, 6(1): 15
- [22] Kresse G, Furthmüller J. *Phys Rev B Condens Matter*[J], 1996, 54(16): 11169
- [23] Blochl P E. *Phys Rev B Condens Matter*[J], 1994, 50(24): 17953
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett*[J], 1996, 77(18): 3865
- [25] Monkhorst H J, Pack J D. *Physical Review B*[J], 1976, 13(12): 5188
- [26] Pack J D, Monkhorst H J. *Physical Review B*[J], 1977, 16(4): 1748
- [27] Methfessel M, Paxton A.T. *Phys Rev B Condens Matter*[J], 1989, 40(6): 3616
- [28] Togo A, Oba F, Tanaka I. *Physical Review B*[J], 2008, 78(13): 4126
- [29] Togo A, Tanaka I. *Scripta Materialia*[J], 2015, 108: 1
- [30] Xiong W, Xie W, Shen C *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 443(1-3): 331
- [31] Yang J W, Gao T, Liu B Q *et al.* *Physica Status Solidi (b)*[J], 2015, 252(3): 521
- [32] Akabori M, Itoh A, Ogawa T *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1992, 188: 249
- [33] Zunger A, Wei S H, Ferreira L G *et al.* *Phys Rev Lett*[J], 1990, 65(3): 353

- [34] Lian J C, Wu H Y, Huang W Q *et al. Physical Review B*[J], 2020, 102(13): 134209
- [35] Xie W, Xiong W, Marianetti C A *et al. Physical Review B*[J], 2013, 88(23): 235128
- [36] Christian J W. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys Part I*[M]. Oxford: Pergamon, 2002: 171
- [37] Perez M. *Scripta Materialia*[J], 2005, 52(8): 709
- [38] Mao Z G, Seidman DN, Wolverton C. *APL Materials*[J], 2013, 1(4): 042103
- [39] Wolverton C, Ozoliņš V. *Physical Review B*[J], 2006, 73(14): 4104
- [40] Asta M, Ozoliņš V. *Physical Review B*[J], 2001, 64(9): 094104
- [41] Jacob C W, Warren B E. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2002, 59(12): 2588
- [42] Konings R J M. *Comprehensive Nuclear Materials*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2012: 1
- [43] Barrett C S, Mueller M H, Hitterman R L. *Physical Review*[J], 1963, 129(2): 625
- [44] Cooper A S. *Acta Crystallographica*[J], 1962, 15(6): 578
- [45] Söderlind P. *Physical Review B Condensed Matter*[J], 2002, 66(8): 429
- [46] Taylor C D. *Physical Review B Condensed Matter*[J], 2008, 77(9): 256
- [47] Gao C L, Gao K Y, Ding Y S *et al. Metals*[J], 2021, 11(5): 759
- [48] Kurata M. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*[J], 2010, 9(1): 012022
- [49] Nagarajan K, Babu R, Mathews C K. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1993, 203(3): 221
- [50] Bosoni E, Beal L, Berx M *et al. Nature Reviews Physics*[J], 2023
- [51] Crummett W P, Smith H G. *Physical Review B*[J], 1979, 19(12): 6028
- [52] Bouchet J, Jomard G. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 444–445: 271
- [53] Zhou Shuxiang, Jacobs Ryan, Xie Wei *et al. Phys Rev Mater*[J], 2018, 2(8): 083401
- [54] Hinuma Y, Pizzi G, Kumagai Y *et al. Computational Materials Science*[J], 2017, 128: 140
- [55] Zhang Y, Gao K Y, Wen S P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 610: 27
- [56] Gomozov L I, Lyutina E M, Ivanov O S. *Latvijas PSR Zinātņu Akadēmijas Vēstis*[J], 1970, 2: 210
- [57] Peterson D. *Phase Studies of Uranium-Zirconium Alloys*[D]. Iowa: Iowa State University, 1950

First-Principles Calculations of the Solution Enthalpy and the Excess Entropy of Zr in α U

Qu Zhehao¹, Feng Wei², Gao Chunlai³

(1. Reactor Engineering Technology Research Institute, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

(2. Department of Nuclear Engineering Design, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

(3. Faculty of Mathematics and Physics, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an 224001, China)

Abstract: The solution enthalpy and the excess entropy of Zr in α U have been calculated based on the first principles calculations in order to achieve U-rich solubility curves for U-Zr phase diagram. The solution enthalpy and the excess entropy of the Zr atom corresponding to Zr- α U transforming from solution state into δ UZr₂ are 1.437 eV/Zr atom and 1.060 k_B /Zr atom by the SQS model, and they are 1.420 eV/Zr atom and 0.732 k_B /Zr atom by the disorder structure for δ UZr₂. But based on the experimental data, the fitted solution enthalpy and excess entropy are -0.823 ± 0.712 meV/Zr atom and 5.880 ± 9.976 k_B /Zr atom, respectively. The comparison between the theoretical calculations and the experimental fitting results show that the effect of the vibrational entropy on solubility can not be ignored. This discrepancy between the theoretical results and the experimental data may be related to the fact that the positions of Zr in δ UZr₂ in the theoretical calculations are not well consistent with the specific structural parameters of the the experimental samples.

Key words: first-principles; solution enthalpy; excess entropy; vibrational entropy

Corresponding author: Gao Chunlai, Ph. D., Lecturer, Faculty of Mathematics and Physics, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an 224001, P. R. China, Tel: 0086-517-83559135, E-mail: gclai@hyit.edu.cn