

## بررسی خواص ساختاری، مکانیکی و ترموفیزیکی سوخت‌های اکسید اکتینیدی در نیروگاه‌های برق هسته‌ای

محمد حسین صحافی\*، محمد مهدوی

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، صندوق پستی: ۴۷۴۱۵-۴۱۶، بابلسر

### چکیده:

خواص ترموفیزیکی و مکانیکی ترکیبات اکسیدهای اکتینید ( $AO_2$ ) با استفاده از نظریه تابعی چگالی محاسبات اولیه در چارچوب تقریب شیب تعمیم یافته مورد مطالعه قرار گرفته است. ثابت‌های شبکه محاسبه شده اکسیدهای اکتینید با اطلاعات تجربی موجود در توافق هستند. ثابت‌های کشسانی محاسبه شده نشان می‌دهند که تمام ترکیبات اکسیدهای اکتینید در پایداری مکانیکی قرار دارند. مدول برشی، مدول یانگ، نسبت پواسون، و نسبت  $B/G$  و فاکتور ناهمسانگردی نیز محاسبه شدند. در نهایت، دمای دمای ذوب و رسانندگی گرمایی پیش‌یابی شدند.

**کلیدواژه‌ها:** نظریه تابعی چگالی، خواص گرمایی، ضرایب الاستیک، فاکتور ناهمسانگردی.

## Investigation on structural, mechanical, and thermophysical properties of actinide oxides fuels in nuclear power plants

M.H.Sahafi, M.Mahdavi

Department of Physics, Faculty of Science, University of Mazandaran, P.O.Box 47415-416, Babolsar

### Abstract:

The thermophysical and mechanical properties of actinide oxides ( $AO_2$ ) compounds have been investigated by using the first-principle density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA). The calculated lattice constants of  $AO_2$  are in agreement with the available experiments data. The calculated elastic constants reveal that all  $AO_2$  compounds are mechanically stable. The shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio  $\nu$ , the ratio  $B/G$  and the anisotropy factor are also calculated. Finally, Debye temperature, melting point and thermal conductivity have been predicted.

**keywords:** DFT, Thermal Properties, Elastic Constant, Anisotropy Factor

Email: hosseinsahafi91@gmail.com

## ۱. مقدمه

اکتید و اکسیدشان به دلیل خواص ساختار الکترونی پیچیده لایه  $5f$  رفتار فیزیکی عجیبی نشان می‌دهند [۱]. دلیل دیگر برای مطالعه کامل اکسیدهای اکتید نقش مهم آن‌ها در تمام مراحل چرخه سوخت هسته‌ای است. فرایند شکافت راکتورهای هسته‌ای اورانیومی، می‌تواند بیش از ۲۰ فراورده مانند  $Am$ ،  $Pu$ ،  $Np$  و  $Cm$  در اکتیدها تولید کند [۲]. اکتیدها بر خواص ترموفیزیکی و مکانیکی، رسانندگی گرمایی، پخش یونی و پایداری فاز سوخت اثر می‌گذارند. بنابراین درک کامل از خصوصیات فیزیکی  $AO_2$  بسیار مهم است. در طی چند دهه گذشته، مطالعات گسترده‌ای روی اکسیدهای اکتید انجام شده است. برای مثال؛ لو و همکاران [۲] خواص الکترونی، مکانیکی، کششی و ترمودینامیکی  $AO_2$  را توسط محاسبات نظریه تابعی چگالی به صورت سیستماتیک مطالعه کردند. صدیق و همکاران [۳] خواص ساختاری، ترموالکتریکی و مغناطیسی توریم پنیکتاید را با استفاده از موج تخت بهبود یافته تمام - پتانسیل محاسبه کردند. بهرا و همکاران [۴] خواص ساختاری و مکانیکی دی اکسید اورانیوم را بررسی کردند. با این حال، مطالعات سیستماتیک روی خواص کشسانی، دمای دمای ذوب و رسانندگی گرمایی اکسیدهای اکتید انجام نشده است. در این مقاله، مطالعه دقیق از خواص ترموفیزیکی  $AO_2$  را با استفاده از روش شبه پتانسیل موج تخت ارائه می‌کنیم.

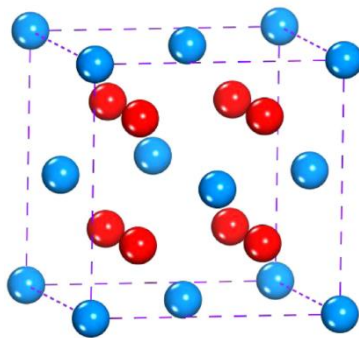
## ۲. روش کار

از محاسبات اصول اولیه در چارچوب روش امواج تخت استفاده شده است [۵]. از فرمول بندی پردو - بورک - ارزنهوف [۶] برای پتانسیل تبادلی - همبستگی استفاده شده است. محاسبه انرژی کل توسط محاسبات اصول اولیه با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو در چارچوب شبه پتانسیل‌های فوق نرم با تابعیت تقریب شبه تعمیم یافته و روش امواج تخت انجام شده است. تابع موج الکترونی توسط امواج تخت بسط داده شده است و انرژی قطع توابع موج  $80\text{ eV}$  در نظر گرفته شده است. نمونه برداری از منطقه اول بریلوئن به صورت یک شبکه  $8 \times 8 \times 8$  توسط روش مش بندی مونخورست پک انجام شده است. انتخاب این مقادیر به ما اطمینان می‌دهد که خطای مجاز بین دو چرخه خودسازگار کمتر از  $10^{-4}\text{ eV}$  بر اتم باشد. انتگرال گیری از منطقه اول بریلوئن به روش متفصل - پکستون انجام شده است و میزان پهن شدگی گاوسی  $0.02\text{ Ry}$  انتخاب گردیده است. پارامترهای ساختاری اکسیدهای اکتید ( $AO_2$ ) با استفاده از دینامیک مولکولی برویدن - فلچر - گولدفرب - شانو محاسبه شده است.

## ۳. نتایج و بحث

### ۱.۳. خواص ساختاری

در حالت پایدار، تمامی اکسیدهای اکتید با ساختار مکعبی مرکز وجوه پر با گره تقارنی  $Fm3m$  متبلور می‌شوند. سلول‌های اولیه مکعبی آن‌ها متشکل از چهار واحد فرمولی  $AO_2$  همراه با اتم اکتید و اتم اکسیژن به ترتیب در جایگاه‌های  $4a$  و  $8c$  می‌باشند. در این چینش، هر اتم اکتید در موقعیت‌های مرکز وجوه پر قرار دارند و اتم‌های اکسیژن جایگاه‌های چهار وجهی را در اختیار دارند (شکل ۱). ثابت‌های شبکه مربوط به اکسیدهای اکتید در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. مشاهده می‌شود که ثابت‌های شبکه محاسبه شده با اطلاعات تجربی [۷-۱۱] در توافق خوبی هستند که بیان می‌کند روش استفاده شده در این کار قابل اطمینان است.



شکل ۱. ساختار مکعبی اکسیدهای اکتینید. اتم‌های اکتینید با رنگ آبی و اتم‌های اکسیژن با رنگ قرمز مشخص شدند.

جدول ۱. ثابت‌های شبکه محاسبه شده.

$a(\text{Å})$		ترکیبات
تجربی	محاسبه شده	
-	۵/۲۰	AcO <sub>2</sub>
۵/۶۹[۷]	۵/۶۲	ThO <sub>2</sub>
۵/۴۴[۹]	۵/۴۲	UO <sub>2</sub>
۵/۴۳[۱۰]	۵/۳۶	NpO <sub>2</sub>
۵/۳۹[۸]	۵/۳۴	PuO <sub>2</sub>
۵/۳۷[۱۱]	۵/۳۲	AmO <sub>2</sub>

### ۲.۳. ضرایب الاستیک

ضرایب کشسان بلورها ارتباط رفتارهای مکانیکی و دینامیکی را برقرار می‌کنند. آن‌ها همچنین اطلاعات مهمی دربارهٔ پاسخ الاستیک یک بلور به اعمال فشار خارجی در اختیار قرار می‌دهند. به منظور محاسبهٔ ضرایب الاستیک از روش تنش - کرنش [۱۲] استفاده شده است. پایداری مکانیکی AO<sub>2</sub> توسط ضرایب الاستیک محاسبه شده، بررسی می‌شود. برای بلورهای مکعبی، معیار پایداری مکانیکی به صورت زیر داده می‌شود:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} > 0; C_{44} > 0 \\ C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \end{array} \right. \quad (1)$$

ضرایب الاستیک محاسبه شدهٔ اکسیدهای اکتینید در جدول ۲ نشان داده شدند. واضح است که مقادیر محاسبه شده با اطلاعات تجربی [۲، ۱۳-۱۹] دیگر در توافق خوبی است. با توجه به معادلهٔ (۱)، لازم به ذکر است که AO<sub>2</sub> در تعادل مکانیکی قرار دارد. واضح است که اختلافی بین ضرایب الاستیک محاسبه شده برای دی اکسید اورانیوم با داده‌های بدست آمده توسط لو و همکاران [۲] وجود دارد که می‌تواند ناشی از اثر پارامتر هابارد ( $U$ ) به کارگرفته شده توسط آن‌ها باشد.

جدول ۲. ضرایب الاستیک محاسبه شده بر حسب گیگاپاسکال.

$C_{44}$		$C_{12}$		$C_{11}$		ترکیبات
کار دیگر	محاسبه شده	کار دیگر	محاسبه شده	کار دیگر	محاسبه شده	
-	۱۲۵	-	۳۱۰	-	۳۲۵	ACO <sub>2</sub>
۷۶[۱۳]	۸۲	۱۱۱[۱۳]	۱۱۶	۳۵۰[۱۳]	۳۶۹	ThO <sub>2</sub>
۷۱[۲]	۶۹	-	۸۶	۳۹۶[۱۷]	۳۷۰	UO <sub>2</sub>
۳۶۵۷[۱۸]	۷۳	۱۱۹[۱۸]	۱۲۷	۳۶۴[۱۸]	۳۳۴	NpO <sub>2</sub>
۵۹[۱۹]	۵۶	۱۶۶[۱۹]	۹۲	۲۵۷[۱۹]	۳۶۷	PuO <sub>2</sub>
۵۵[۲]	۴۴	۸۷[۲]	۹۳	۲۵۰[۲]	۳۵۶	AmO <sub>2</sub>

### ۳.۳. مدول‌های الاستیک پلی کریستالی

برای ساختار مکعبی، مدول برشی ( $G$ ) و مدول حجمی ( $B$ ) در تقریب ریوس - ویوت به صورت زیر تعریف می‌شوند: [۲۰]

$$\left\{ \begin{array}{l} G_V = \frac{1}{5} (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \\ B_V = B_R = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \\ G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \end{array} \right. \quad (۲)$$

برای بررسی بیشتر خواص مکانیکی، مدول حجمی پلی کریستالی ( $B_H$ )، مدول برشی ( $G_H$ )، مدول یانگ ( $E$ ) و نسبت پواسون ( $\sigma$ ) توسط تقریب ویت - ریوس - هیل به صورت زیر بیان می‌شوند:

$$\left\{ \begin{array}{l} G_H = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \\ B_H = \frac{1}{2} (B_V + B_R) \\ E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \\ \sigma = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \end{array} \right. \quad (۳)$$

عامل ناهمسانگردی زرن ( $Z$ )، ناهمسانگردی را در ساختارهای مکعبی توصیف می‌کند که به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$Z = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (۴)$$

اگر  $Z=1$ ، سامانه بلوری کاملاً همسانگرد است و اگر  $Z \neq 1$ ، سامانه بلوری ناهمسانگرد است. خواص مکانیکی محاسبه شده توسط معادلات (۴) - (۲) در جدول ۳ نمایش داده شدند. مدول حجمی ( $B$ )، مقاومت ماده را در برابر تغییر حجم

اندازه می‌گیرد. می‌توانیم مشاهده کنیم که مدول حجمی  $AcO_2$  از دیگر مدول‌های حجمی بزرگتر است که نشان می‌دهد قابلیت فشرده‌سازی  $AcO_2$  از دیگر مواد کمتر است. مدول یانگ ( $E$ ) معیاری از سختی مواد است. واضح است که سختی دی اکسید توریم از دیگر مواد بیشتر است. خواص شکنندگی و چکش خواری  $AO_2$  با محاسبه نسبت مدول حجمی به مدول برشی،  $(\frac{B}{G})$ ، مطالعه شدند. اگر نسبت  $\frac{B}{G}$  از ۱/۷۵ بیشتر باشد ماده چکش خوار است و اگر از ۱/۷۵ کمتر باشد، ماده شکننده است. همان‌طور که از جدول ۲ پیدا است، اکسیدهای اکتینید مواد چکش خوار هستند و شکنندگی این مواد به صورت  $AcO_2 > AmO_2 > PuO_2 > ThO_2 > UO_2$  رتبه بندی می‌شوند. نسبت پواسون ( $\sigma$ ) معیاری از خاصیت یونی یا کووالانسی بودن مواد است. برای بلورهای یونی، مقدار  $\sigma$  نزدیک به ۰.۲۵. برای مواد کووالانسی این مقدار کوچک است ( $\sigma = 0.1$ ). مشاهده می‌شود که نسبت‌های پواسون بزرگتر از ۰.۲۵ است. بنابراین، سهم‌های یونی مربوط به پیوندهای بین اتمی برای تمام  $AO_2$  غالب هستند.

**جدول ۳.** مدول حجمی ( $B$ )، مدول برشی ( $G$ )، مدول یانگ ( $E$ ) بر حسب گیگا پاسکال، نسبت پواسون ( $\sigma$ )، نسبت  $\frac{B}{G}$  و فاکتور ناهمسانگردی ( $Z$ ) محاسبه شده برای اکسیدهای اکتینید.

ترکیبات	$B$	$G$	$\frac{B}{G}$	$E$	$\sigma$	$Z$
$AcO_2$	۳۱۵/۱	۴۷/۳	۶/۶۶	۱۳۵/۲	۰/۴۳	۱۶/۶۱
$ThO_2$	۲۰۰/۰	۹۷/۴	۲/۰۵	۲۵۱/۳	۰/۲۹	۰/۶۵
$UO_2$	۱۸۰/۷	۹۲/۲	۲/۴۱	۲۲۰/۲	۰/۳۲	۰/۴۹
$NPO_2$	۱۹۵/۶	۸۴/۳	۲/۳۲	۲۲۱/۰	۰/۳۱	۰/۷۱
$PuO_2$	۱۸۴/۰	۸۱/۳	۲/۲۶	۲۱۲/۸	۰/۳۱	۰/۴۱
$AmO_2$	۱۸۰/۷	۶۹/۷	۲/۵۹	۱۸۵/۲	۰/۳۳	۰/۳۳

#### ۴.۳. خواص ترمودینامیکی

دمای دبی  $\theta_D$  پارامتری مهم برای توصیف پدیده‌های فیزیک حالت جامد است که با فونون‌ها، گرمای ویژه، انبساط گرمایی و رسانندگی گرمایی در ارتباط است. دمای دبی که یک پارامتر دقیق محاسبه شده نیست و تخمین‌های مختلفی از جمله‌های روش‌های تجربی یا نیمه تجربی برای محاسبه آن وجود دارد. خواص گرمایی در جدول ۴ نشان داده شده‌اند. برای محاسبه دمای دبی، با استفاده از یک روش نیمه تجربی، می‌توان از متوسط سرعت موج کشسان استفاده کرد [۲۱]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta_D = \frac{h}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \\ v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \\ v_l = \sqrt{\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho}} \\ v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \end{array} \right. \quad (5)$$

که در آن  $h$  ثابت پلانک،  $K$  ثابت بولتزمن،  $N_A$  عدد آووگادرو،  $\rho$  چگالی،  $M$  جرم سلول واحد و  $n$  تعداد اتم‌ها در سلول واحد اولیه است. کمیت مهم دیگری، که با محاسبه ضرایب  $C_{ij}$  ها بدست می‌آید، دمای ذوب است که توسط فرمول تجربی به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$T_m = 553 + 5.91C_{11} \quad (6)$$

جدول ۴. سرعت‌های صوتی عرضی، طولی و متوسط ( $v_t$ ,  $v_l$ ,  $v_m$ ) برحسب متر بر ثانیه، دمای دبای برحسب کلوین، دمای ذوب برحسب کلوین محاسبه شده برای  $AO_2$ .

$T_m$	$\theta_D$	$v_m$	$v_l$	$v_t$	ترکیبات
۲۴۷۲	۲۹۳	۲۲۴۰	۵۵۷۲	۱۹۷۱	AcO <sub>2</sub>
۲۷۳۴	۴۲۵	۳۵۱۰	۵۷۹۰	۳۱۴۶	ThO <sub>2</sub>
۲۷۳۷	۴۰۱	۳۱۸۶	۵۱۹۳	۲۸۶۱	UO <sub>2</sub>
۲۵۲۶	۳۸۳	۳۰۱۷	۵۱۵۶	۲۶۹۷	NpO <sub>2</sub>
۲۷۳۰	۳۷۱	۲۹۱۰	۴۹۳۶	۲۶۰۳	PuO <sub>2</sub>
۲۶۵۵	۳۴۴	۲۸۹۱	۴۷۵۵	۲۳۴۰	AmO <sub>2</sub>

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق، خواص کشسانی و ترمودینامیکی اکسیدهای اکتینید توسط نظریه‌ی تابعی چگالی مورد مطالعه قرار گرفت. خواص مکانیکی شامل مدول برشی و مدول یانگ محاسبه شدند. ضرایب الاستیک در رابطه بورن - هوانگ صدق کردند و  $AO_2$  ها در پایداری مکانیکی قرار دارند. مشاهده کردیم که اکسیدهای اکتینید چکش‌خوار، یونی و ناهمسانگرد هستند.

#### ۵. مراجع

- [۱] L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, W.M. Temmerman and G.M. Stocks, Phys. Rev. B: Condens. Matter. **81** (4) 045108.(۲۰۱۰)
- [۲] Y. Lu, Y. Yang, F. Zheng, B.-T. Wang and P. Zhang, J. Nucl. Mater. **441** (1-3) 411.(۲۰۱۳)
- [۳] M. Siddique, A. Iqbal, A.U. Rahman, S. Azam, Z. Zada and N. Talat, Nuclear Engineering and Technology.(۲۰۲۰)
- [۴] R.K. Behera, C.S. Deo and H. Xu, J. Nucl. Mater. **433** (1-3) 504.(۲۰۱۳)
- [۵] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni and I. Dabo, J. Phys.: Condens. Matter **21** (39) 395502.(۲۰۰۹)
- [۶] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (18) 3865.(۱۹۹۶)
- [۷] K. Clausen, W. Hayes, J.E. Macdonald, P. Schnabel, M. Hutchings and J. Kjems, High Temperatures-High Pressures **15** (4) 383.(۱۹۸۳)
- [۸] D. Taylor, Transactions and journal of the British Ceramic Society **83** (2) 32.(۱۹۸۴)
- [۹] B. Wasserstein, Nature **168** (4270) 380.(۱۹۵۱)
- [۱۰] G. Lander and M. Mueller, Phys. Rev. B: Condens. **10** (5) 1994.(۱۹۷۴)



- [۱۱] L. Asprey, F. Ellinger, S. Fried and W. Zachariasen, Journal of the American Chemical Society **77** (6) 1707.(۱۹۵۵)
- [۱۲] A. Musari, B. Adetunji, P. Adebambo and G. Adebayo, Mater. Today Commun. **22** 100671 (۲۰۲۰).
- [۱۳] I. Shein, K. Shein and A. Ivanovskii, J. Nucl. Mater. **353** (1-2) 19.(۲۰۰۶)
- [۱۴] A. Boudjemline, L. Louail, M.M. Islam and B. Diawara, Comput. Mater. Sci. **50** (7) 2280 (۲۰۱۱).
- [۱۵] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane and A. Delin, J. Phys.: Condens. Matter **18** (42) 9615.(۲۰۰۶)
- [۱۶] K. Bidai, M. Ameri, S. Amel, I. Ameri, Y. Al-Douri, D. Varshney and C. Voon, Chin. J. Phys. **55** (5) 2144.(۲۰۱۷)
- [۱۷] J. Wachtman Jr, M. Wheat, H. Anderson and J. Bates, J. Nucl. Mater. **16** (1) 39.(۱۹۶۵)
- [۱۸] B.-T. Wang, H. Shi, W. Li and P. Zhang, Phys. Rev. B: Condens. **81** (4) 045119.(۲۰۱۰)
- [۱۹] P. Zhang, B.-T. Wang and X.-G. Zhao, Phys. Rev. B: Condens. **82** (14) 144110.(۲۰۱۰)
- [۲۰] N. Tayebi, K. Bidai, M. Ameri, S. Amel, I. Ameri, Y. Al-Douri and D. Varshney, Chin. J. Phys. **55** (3) 769.(۲۰۱۷)
- [۲۱] S. Jaroszewicz, E. Losada, J. Garcés and H. Mosca, J. Nucl. Mater. **441** (1-3) 119.(۲۰۱۳)