

05

Тепловые и упругие свойства смешанных оксидов $\text{Ce}_x\text{Th}_{1-x}\text{O}_2$: самосогласованный термодинамический подход

© А.Н. Филанович, А.А. Повзнер

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Екатеринбург, Россия
e-mail: a.n.filanovich@urfu.ru

(Поступило в Редакцию 14 февраля 2018 г.)

На основе обобщенных моделей Дебая и Эйнштейна построена самосогласованная термодинамическая модель важных для атомной энергетики диоксида тория и его разбавленного сплава $\text{Ce}_{0.05}\text{Th}_{0.95}\text{O}_2$. В рамках этой модели рассчитаны температурные зависимости модуля всестороннего сжатия, плотности и теплоемкости рассматриваемых систем. Обсуждены ангармоничность акустических и оптических мод колебаний кристаллической решетки и ее изменение при переходе от ThO_2 к $\text{Ce}_{0.05}\text{Th}_{0.95}\text{O}_2$.

DOI: 10.21883/JTF.2019.01.46967.75-18

Введение

Ядерное топливо на основе смеси диоксида тория с диоксидами урана и плутония является перспективным для многих типов ядерных реакторов [1]. Для обеспечения эффективного и безопасного использования этих видов топлива необходима информация об их тепловых и механических свойствах. В случае систем $\text{Pu}_x\text{Th}_{1-x}\text{O}_2$ экспериментальные данные практически отсутствуют — по причине высокой активности и токсичности плутония. Поэтому вместо PuO_2 часто рассматривается его нерадиоактивный аналог CeO_2 с похожими физико-химическими свойствами.

В последние несколько лет был опубликован ряд работ, посвященных экспериментальному и теоретическому исследованию физических свойств систем $(\text{Ce},\text{Th})\text{O}_2$. Так, в работе [2] авторами в рамках теории функционала плотности (DFT) выполнен расчет электронных и фононных спектров ThO_2 и CeO_2 , а также некоторых сплавов на их основе. В [3] *ab initio* расчеты, подобные [2], дополнены исследованием термодинамических свойств $\text{Ce}_x\text{Th}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) в рамках квазигармонического приближения (QHA). Однако следует отметить, что квазигармоническое приближение не учитывает должным образом эффекты, связанные с фононным ангармонизмом, которые являются существенными, особенно в области высоких температур. Поэтому в настоящей работе развивается самосогласованный термодинамический подход, который учитывает влияние ангармоничности как акустических, так и оптических колебаний кристаллической решетки. В рамках развитого подхода выполнены расчеты тепловых и упругих свойств диоксида тория и сплава $\text{Ce}_{0.05}\text{Th}_{0.95}\text{O}_2$.

Описание модели

Термодинамический потенциал (ТДП) записывается в аддитивном виде

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_{\text{ac}} + \Phi_{\text{opt}}, \quad (1)$$

где $\Phi_0 = \Phi_0(P)$ — постоянная часть ТДП, которая не зависит от температуры и является функцией давления, $\Phi_{\text{ac}} = \Phi_{\text{ac}}(T)$ и $\Phi_{\text{opt}} = \Phi_{\text{opt}}(T)$ молярные решеточные (фононные) части ТДП, отражающие вклады акустических и оптических колебаний кристаллической решетки соответственно. Следует отметить, что отсутствие в (1) электронной составляющей оправдано, поскольку, согласно зонным расчетам [2,3], рассматриваемые системы являются изоляторами.

Часть ТДП, связанную с акустическими фононами, опишем в рамках расширенной модели Дебая [4]:

$$\Phi_{\text{ac}}(\theta_{\text{ac}}, T) = 3R \frac{n_{\text{fu}}}{n_{\text{uc}}} \left(\frac{3}{8} \theta_{\text{ac}} + T \phi(z) \right). \quad (2)$$

Здесь $z = \theta_{\text{ac}}/T$ — обратная приведенная температура, R — универсальная газовая постоянная, $\phi(z) = \ln(1 - e^{-z}) - D(z)/3$ ($D(z)$ — дебаевский интеграл), а θ_{ac} — характеристическая температура акустических мод, которая выражается через молярный объем V и модуль всестороннего сжатия (МВС) B

$$\theta_{\text{ac}} = \frac{\hbar}{k_B} \left(6\pi^2 \frac{n_{\text{fu}}}{n_{\text{uc}}} N_A \right)^{1/3} \sqrt{\frac{3}{\mu}} \Xi^{1/2} B^{1/2} V^{1/6}, \quad (3)$$

где \hbar , N_A , k_B — постоянные Планка, Авогадро и Больцмана соответственно; n_{fu} — число атомов в формульной единице и n_{uc} — число атомов в элементарной ячейке (для рассматриваемых систем $n_{\text{uc}} = n_{\text{fu}} = 3$); $\Xi(\sigma)$ — функция, зависящая от коэффициента Пуассона σ ; μ — молярная масса соединения.

Оптические моды решеточных колебаний рассмотрим в рамках приближения Эйнштейна

$$\Phi_{\text{opt}}(\theta_{\text{opt}}, T) = (3n_{\text{uc}} - 3) \frac{n_{\text{fu}}}{n_{\text{uc}}} R \left[\frac{\theta_{\text{opt}}}{2} + T \ln(1 - e^{-\theta_{\text{opt}}/T}) \right], \quad (4)$$

где θ_{opt} — характеристическая температура оптических мод, зависимость которой от молярного объема V задается выражением

$$\theta_{\text{opt}} = \theta_{\text{opt}0} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\gamma_{\text{opt}1}} \exp \left[\frac{\gamma_{\text{opt}1}}{q'} \left(1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{q'} \right) \right], \quad (5)$$

причем $\theta_{\text{opt}0}$ и V_0 — „начальные“ (экстраполированные к $T = 0$ К) значения температуры Эйнштейна и молярного объема, $\gamma_{\text{opt}0}$, $\gamma_{\text{opt}1}$ и q' — входные параметры модели. Выражение (5) получается непосредственно из интегрирования по объему параметра Грюнайзена $\gamma_{\text{opt}} = -V/\theta_{\text{opt}}(d\theta_{\text{opt}}/dV)_T$ для θ_{opt} , который, согласно [5,6], может быть записан в виде

$$\gamma_{\text{opt}} = \gamma_{\text{opt}0} + \gamma_{\text{opt}1} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{q'}. \quad (6)$$

Как видно из (6), в отличие от классической теории Грюнайзена $\gamma_{\theta E}$ зависит от объема и, как следствие, от температуры.

Согласно уравнениям (1)–(5), характеристические температуры Дебая θ_{ac} и Эйнштейна θ_{opt} , входящие в выражения для ТДП, зависят от молярного объема V (а θ_{ac} дополнительно явно зависит от МВС B), который, как и другие термодинамические свойства, вычисляется на основе ТДП и свободной энергии (СЭ). Это позволяет построить итерационную процедуру для самосогласованного расчета температурных зависимостей $\theta_{\text{ac}}(T)$ и $\theta_{\text{opt}}(T)$, а также других тепловых и упругих свойств. При этом возможен самосогласованный учет эффектов ангармонизма акустических и оптических фононов, которые проявляются в зависимости от температуры величин θ_{ac} и θ_{opt} .

Выражения для молярного объема и МВС можно представить в аддитивном виде

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T = V_0 + V_{\text{ac}} + V_{\text{opt}} + V_{\text{el}},$$

$$B = V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = B_0 + B_{\text{ac}} + B_{\text{opt}} + B_{\text{el}}, \quad (7)$$

где B_0 — „начальное“ значение МВС, соответствующее второй производной от F_0 (интегральный вид которой совпадает с таковым для ТДП и отличается лишь набором переменных), а выражения для вкладов акустических и оптических мод получаются путем дифференцирования соответствующих составляющих ТДП/СЭ.

Для вкладов акустических мод в молярный объем и МВС получаем

$$V_{\text{ac}}(T) = \frac{3R\theta_{\text{ac}}\gamma_{\theta_{\text{ac}}}}{B} \frac{n_{\text{fu}}}{n_{\text{uc}}} \left(\frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right), \quad (8)$$

$$B_{\text{ac}}(T) = \frac{3R}{V} \frac{n_{\text{fu}}}{n_{\text{uc}}} \left\{ \frac{3}{8} \gamma_{\theta_{\text{ac}}}^* \theta_{\text{ac}} - T [\gamma_{\theta_{\text{ac}}}^2 C_{VR}(z) - \gamma_{\theta_{\text{ac}}}^* D(z)] \right\}. \quad (9)$$

При этом выражения для составляющих молярного объема и МВС, связанных с влиянием оптических мод, будут выглядеть следующим образом:

$$V_{\text{opt}}(T) = \frac{(3n_{\text{uc}} - 3)R\theta_{\text{opt}}\gamma_{\theta_{\text{opt}}}}{B} \frac{n_{\text{fu}}}{n_{\text{uc}}} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\theta_{\text{opt}}/T) - 1} \right], \quad (10)$$

$$B_{\text{opt}}(T) = \frac{(3n_{\text{uc}} - 3)R\theta_{\text{opt}}}{V} \frac{n_{\text{fu}}}{n_{\text{uc}}} \left[\frac{\gamma_{\theta_{\text{opt}}}^*}{2} + \left(\frac{\gamma_{\theta_{\text{opt}}}^*}{\exp(\theta_{\text{opt}}/T) - 1} - \gamma_{\theta_{\text{opt}}}^2 \frac{\theta_{\text{opt}}}{T} \frac{\exp(\theta_{\text{opt}}/T)}{(\exp(\theta_{\text{opt}}/T) - 1)^2} \right) \right]. \quad (11)$$

Формула для молярной решеточной теплоемкости при постоянном давлении (т. е. с учетом влияния фононного ангармонизма)

$$C_{\text{lat}} = -T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}$$

также состоит из двух слагаемых:

$$C_{\text{ac}}(T) = 3R \frac{n_{\text{fu}}}{n_{\text{uc}}} \left\{ C_{VR}(z) \left[1 - \frac{1}{z} \left(\frac{\partial \theta_{\text{ac}}}{\partial T} \right)_P \right]^2 - T \left[\frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \left(\frac{\partial^2 \theta_{\text{ac}}}{\partial T^2} \right)_P \right\}, \quad (12)$$

где $C_{VR}(z)$ — стандартная дебаевская теплоемкость, нормированная на $3R$, и

$$C_{\text{opt}}(T) = (3n_{\text{uc}} - 3)R \frac{n_{\text{fu}}}{n_{\text{uc}}} \left\{ T^2 \frac{\exp(\theta_{\text{opt}}/T)}{(\exp(\theta_{\text{opt}}/T) - 1)^2} \times \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \theta_{\text{opt}}}{\partial T} \right)_P - \frac{\theta_{\text{opt}}}{T^2} \right)^2 + T \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\theta_{\text{opt}}/T) - 1} \right] \left(\frac{\partial^2 \theta_{\text{opt}}}{\partial T^2} \right)_P \right\}. \quad (13)$$

Фигурирующие в формулах (8)–(11) величины вида γ_f и γ_f^* представляют собой обобщенные параметры Грюнайзена первого и второго порядка, которые для произвольной термодинамической величины $f = f(T, V)$ при постоянной температуре определяются соотношениями

$$\gamma_f = -\frac{V}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_T, \quad \gamma_f^* = \frac{V^2}{f} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial V^2} \right)_T. \quad (14)$$

В случае температуры Дебая $\gamma_{\theta_{\text{ac}}}$ и $\gamma_{\theta_{\text{ac}}}^*$ выражаются через параметры Грюнайзена для МВС — γ_B, γ_B^* и для функции, зависящей от коэффициента Пуассона $\gamma_\sigma, \gamma_\sigma^*$. При этом γ_B и γ_B^* зависят от температуры и вычисляются в ходе самосогласованного цикла, однако их начальные значения γ_{B0} и γ_{B0}^* наряду с γ_σ и γ_σ^* представляют собой варьируемые параметры модели.

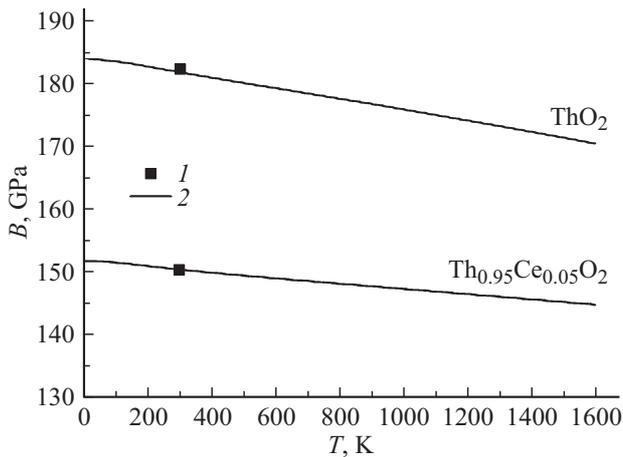


Рис. 1. Модуль всестороннего сжатия ThO_2 и $\text{Ce}_{0.05}\text{Th}_{0.95}\text{O}_2$: 1 — экспериментальные данные [7], 2 — результат расчета фононного вклада в настоящей работе.

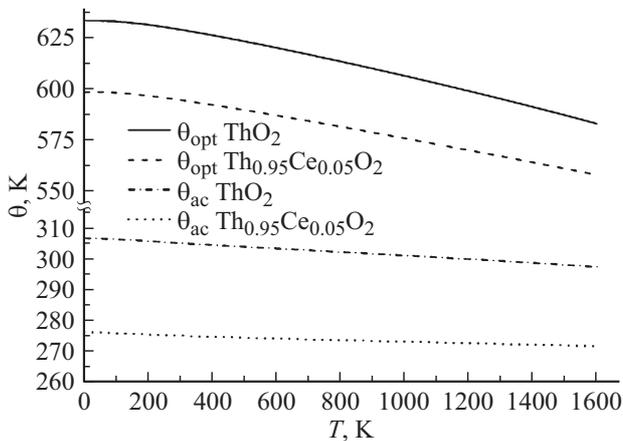


Рис. 2. Характеристические температуры ThO_2 и $\text{Ce}_{0.05}\text{Th}_{0.95}\text{O}_2$ (результат расчета в настоящей работе).

В случае же температуры Эйнштейна, как уже было сказано выше, параметр Грюнайзена первого порядка $\gamma_{\theta_{\text{opt}}}$ определяется согласно выражению (6), а параметр Грюнайзена второго порядка $\gamma_{\theta_{\text{opt}}}$, как можно показать, связан с $\gamma_{\theta_{\text{opt}}}$:

$$\gamma_{\theta_{\text{opt}}}^* = \gamma_{\theta_{\text{opt}}}(\gamma_{\theta_{\text{opt}}} + 1) - q'(\gamma_{\theta_{\text{opt}}} - \gamma_{\theta_{\text{opt}0}}). \quad (15)$$

Коэффициент Пуассона σ был определен из экспериментальных данных [7] по упругим модулям ThO_2 и $\text{Ce}_{0.05}\text{Th}_{0.95}\text{O}_2$, значения остальных параметров определялись из условия наилучшего согласия между расчетными и экспериментальными данными по рассматриваемым свойствам. Таким образом, были получены следующие значения: $V_0 = 27.20 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, $B_0 = 183 \text{ GPa}$, $\gamma_{B0} = 2.50$, $\gamma_{B0}^* = 6.09$, $\sigma = 0.259$, $\gamma_{\sigma} = -1.96$, $\gamma_{\sigma}^* = 2.03$, $\theta_{\text{opt}0} = 640 \text{ K}$, $\gamma_{\theta_{E0}} = 0.97$, $\gamma_{\theta_{E1}} = 0.72$, $q' = 5.01$ для ThO_2 и $V_0 = 27.5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, $B_0 = 150.7 \text{ GPa}$, $\gamma_{B0} = 1.74$, $\gamma_{B0}^* = 5.43$, $\sigma = 0.267$, $\gamma_{\sigma} = -1.89$, $\gamma_{\sigma}^* = 2.02$, $\theta_{\text{opt}0} = 604 \text{ K}$, $\gamma_{\theta_{E0}} = 0.85$, $\gamma_{\theta_{E1}} = 0.65$, $q' = 3.52$ для $\text{Ce}_{0.05}\text{Th}_{0.95}\text{O}_2$.

Результаты и обсуждение

Результаты расчета температурной зависимости МВС в сопоставлении с экспериментальными данными, доступными только при $T = 300 \text{ K}$, представлены на рис. 1. Можно видеть, что даже незначительная добавка церия к ThO_2 приводит к существенному понижению МВС, что неминуемо влияет на значения силовых констант межатомного взаимодействия и характеристических температур, результаты расчета которых приведены на рис. 2. При этом следует иметь в виду, что столь заметное влияние примеси церия связано не столько с изменением химического состава, сколько с механической неоднородностью, в частности, пористостью полученных образцов, о чем упоминалось в [7]: в то время как для

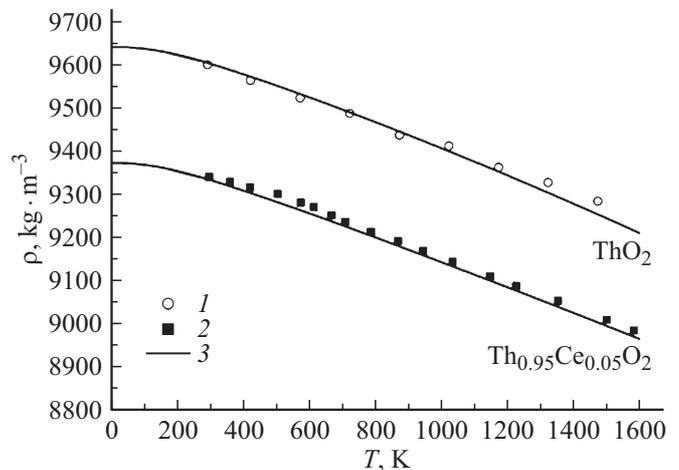


Рис. 3. Плотность ThO_2 и $\text{Ce}_{0.05}\text{Th}_{0.95}\text{O}_2$: 1 — экспериментальные данные [8], 2 — экспериментальные данные [9], 3 — результат расчета в настоящей работе.

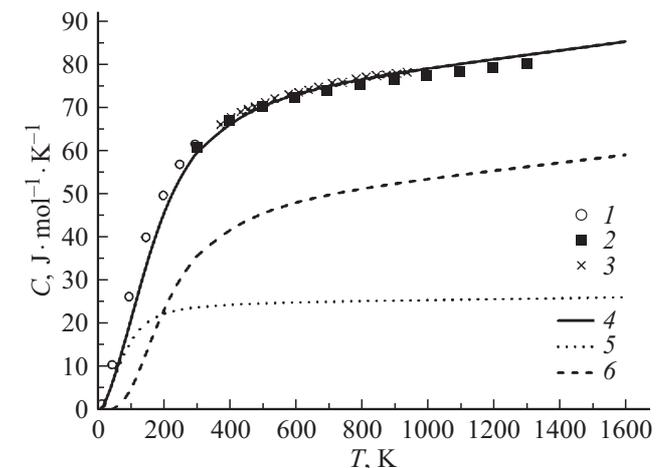


Рис. 4. Температурная зависимость молярной теплоемкости ThO_2 : 1 — экспериментальные данные [10], 2 — экспериментальные данные [11], 3 — экспериментальные данные [12]; 4–6 — результат расчета в настоящей работе: 4 — полная решеточная теплоемкость, 5 — вклад акустических фононов, 6 — вклад оптических фононов.

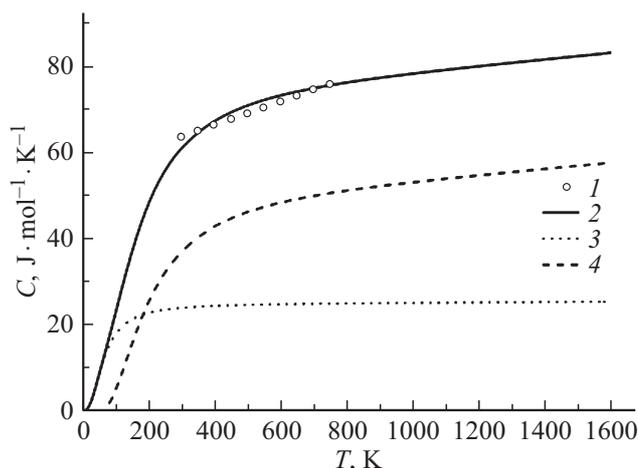


Рис. 5. Температурная зависимость молярной теплоемкости $Ce_{0.05}Th_{0.95}O_2$: 1 — экспериментальные данные [7]; 2–4 — результат расчета в настоящей работе: 2 — полная решеточная теплоемкость, 3 — вклад акустических фононов, 4 — вклад оптических фононов.

ThO_2 пористость (в % от теоретической плотности) образца составляла 1.05%, в случае $Ce_{0.05}Th_{0.95}O_2$ ее значение возросло до 5.27%.¹ Из рис. 2 видно, что в случае ThO_2 более высокие значения принимают обе характеристические температуры, однако в случае акустических колебаний решетки изменения более значительны. При этом более сильная температурная зависимость в случае обеих систем наблюдается для характеристической температуры оптических фононов. Последнее свидетельствует о более сильном ангармонизме оптических фононов по сравнению с акустическими в ThO_2 и $Ce_{0.05}Th_{0.95}O_2$, что подтверждается выполненными нами расчетами параметров Грюнрайзена.

Температурные зависимости плотности рассматриваемых систем показаны на рис. 3. Видно, что развитая в настоящей работе модель хорошо описывает экспериментальные данные в широком интервале температур, а величина изменения плотности с температурой, которая является мерой теплового расширения, не сильно различается для ThO_2 и $Ce_{0.05}Th_{0.95}O_2$.

На рис. 4 и 5 показаны результаты расчета теплоемкости ThO_2 и $Ce_{0.05}Th_{0.95}O_2$: при достаточно высоких температурах вклад оптических фононов в два раза превышает вклад акустических фононов ввиду большего количества оптических мод. При низких же температурах полная теплоемкость определяется составляющей, обусловленной акустическими фононами, так как оптические моды еще „заморожены“. В отличие от ThO_2 экспериментальные данные для $Ce_{0.05}Th_{0.95}O_2$ были получены лишь в ограниченном интервале температур, поэтому

¹ В работе [7] были опубликованы данные для образцов $Ce_{0.05}Th_{0.95}O_2$ различной пористости, полученных с помощью различных методов изготовления. В настоящей работе мы моделируем свойства $Ce_{0.05}Th_{0.95}O_2$ с наименьшей пористостью.

результаты расчета решеточной теплоемкости, наряду с полученными данными по температурным зависимостям МВС, можно рассматривать как предсказательные.

Заключение

В настоящей работе были выполнены самосогласованные расчеты комплекса тепловых и упругих свойств $Ce_{0.05}Th_{0.95}O_2$ в сопоставлении с „чистым“ ThO_2 . На основе проведенного моделирования получена новая информация о модулях упругости изученных кристаллических систем. Полученные результаты указывают на взаимосвязь пористости образцов с параметрами ангармонизма кристаллической структуры. В частности, показано, что легирование церием (сопровожаемое усилением пористости) приводит к уменьшению обеих характеристических температур, а следовательно, к размягчению фононного спектра.

Учет полученных результатов представляется перспективным для дальнейших исследований свойств систем $Ce_xTh_{1-x}O_2$ и $Pu_xTh_{1-x}O_2$, в особенности, измерения температурных зависимостей их упругих констант, а также для анализа влияния пористости и обуславливающих ее процессов синтеза образцов на свойства указанных систем.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ № 3.9521.2017/8.9.

Список литературы

- [1] International Atomic Energy Agency, Thorium Fuel Cycle-Potential Benefits and Challenges, IAEA-tecdoc-1450, Vienna. 2005.
- [2] Sevik C., Cağın T. // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 80. P. 014108.
- [3] Xiao H.Y. et al. // Acta Mater. 2013. Vol. 61. P. 467–476.
- [4] Filanovich A.N., Povzner A.A. // J. Nucl. Mater. 2015. Vol. 467. P. 894.
- [5] Al'tshuler L.V., Brusnikin S.E., Kuz'menkov E.A. // J. Appl. Mech. Tech. Phys. 1987. Vol. 28. P. 129–141.
- [6] Magomedov M.N. // Technic. Phys. 2013. Vol. 58. P. 1297–1303.
- [7] Somayajulu P.S. et al. // J. Nucl. Mater. 2015. Vol. 467. P. 644–659.
- [8] Mathews M.D. // J. Nucl. Mater. 2000. Vol. 280. P. 246–249.
- [9] Ghosh P.S., Somayajulu P.S., Arya A. et al. // J. Alloys Comp. 2015. Vol. 638. P. 172–181.
- [10] Osborne D.W., Westrum E.F. // J. Chem. Phys. 1953. Vol. 21. P. 1884.
- [11] Dash S. et al. // J. Nucl. Mater. 2009. Vol. 393. P. 267.
- [12] Agarwal R., Prasad R., Venugopal V. // J. Nucl. Mater. 2003. Vol. 322. P. 98.