

## $U_{1-x}Th_xO_2$ 混合燃料力学性能的分子动力学模拟

辛勇 包宏伟 孙志鹏 张吉斌 刘仕超 郭子萱 王浩煜 马飞 李垣明

### Effects of Th doping on mechanical properties of $U_{1-x}Th_xO_2$ : An atomistic simulation

Xin Yong Bao Hong-Wei Sun Zhi-Peng Zhang Ji-Bin Liu Shi-Chao Guo Zi-Xuan Wang Hao-Yu  
Ma Fei Li Yuan-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 122801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202239

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202239>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 退火温度调控多层折叠石墨烯力学性能的分子动力学模拟

Manipulations on mechanical properties of multilayer folded graphene by annealing temperature: a molecular dynamics simulation study

物理学报. 2020, 69(19): 196102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200836>

#### 纳米多孔银力学性能表征分子动力学模拟

Characterization of nanoporous silver mechanical properties by molecular dynamics simulation

物理学报. 2018, 67(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172193>

#### 聚酰亚胺/功能化石墨烯复合材料力学性能及玻璃化转变温度的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation on the glass transition temperature and mechanical properties of polyimide/functional graphene composites

物理学报. 2017, 66(22): 227101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.227101>

#### 分子动力学模拟研究孪晶界对单层二硫化钼拉伸行为的影响

Molecular dynamics simulations for tensile behaviors of mono-layer  $MoS_2$  with twin boundary

物理学报. 2019, 68(21): 216201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182125>

#### 高压下 $Ti_2AlX$ (X=C, N)的结构、力学性能及热力学性质

Structural, mechanical and thermodynamic properties of  $Ti_2AlX$  (X= C, N) at high pressure

物理学报. 2017, 66(14): 146101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.146101>

#### 分子动力学模拟冷却速率对非晶合金结构与变形行为的影响

Molecular dynamics simulation of effect of cooling rate on the microstructures and deformation behaviors in metallic glasses

物理学报. 2020, 69(11): 116101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191781>

# $U_{1-x}Th_xO_2$ 混合燃料力学性能的分子动力学模拟\*

辛勇<sup>1)</sup> 包宏伟<sup>2)</sup> 孙志鹏<sup>1)</sup> 张吉斌<sup>1)</sup> 刘仕超<sup>1)</sup> 郭子萱<sup>1)</sup>  
王浩煜<sup>1)</sup> 马飞<sup>2)†</sup> 李垣明<sup>1)‡</sup>

1) (中国核动力研究设计院, 核反应堆系统设计技术重点实验室, 成都 610213)

2) (西安交通大学材料科学与工程学院, 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

(2020年12月30日收到; 2021年1月31日收到修改稿)

在二氧化铀 ( $UO_2$ ) 燃料中掺杂钍 (Th) 是提高其热稳定性的有效手段. 本文利用分子动力学模拟方法, 系统研究了温度与掺杂浓度对  $U_{1-x}Th_xO_2$  混合燃料结构稳定性与力学特性的影响. 研究发现, 沿 [001] 晶向单轴拉伸可观察到混合燃料由初始面心立方结构的萤石相转化为具有低对称结构的 scrutinyite 相的特殊相变. 混合燃料体系的力学性能强烈依赖于温度与掺杂浓度, 弹性模量和断裂应力随温度的升高而减小, 断裂应变随温度的升高呈增加趋势. 当掺杂浓度小于 0.1 时, 弹性模量呈下降趋势, 而掺杂浓度高于 0.1 时, 弹性模量呈增加趋势. 断裂应力随掺杂浓度的增加而增加, 断裂应变则减小. 不同掺杂浓度下混合燃料体系均表现脆性断裂特性, 多晶样品中发生脆性沿晶断裂. 本文的研究结果可为  $UO_2$  燃料的掺杂改性提供力学性能上的理论指导.

**关键词:**  $U_{1-x}Th_xO_2$ , 分子动力学模拟, 力学性能, 断裂**PACS:** 28.52.Fa, 71.15.Pd, 62.25.-g, 62.20.mm**DOI:** 10.7498/aps.70.20202239

## 1 引言

二氧化铀 ( $UO_2$ ) 陶瓷燃料是目前商用反应堆的主要核燃料, 包括压水堆、轻水堆及重水堆等, 具有熔点高、抗辐照性能好、与包壳和冷却剂相容性好等优点<sup>[1,2]</sup>. 然而, 随着反应堆向长周期、高能耗的方向发展, 工况条件愈加苛刻,  $UO_2$  核燃料在高温、气态和固态核裂变产物及高能粒子冲击等多种因素的作用下, 将导致燃料内部热应力升高、晶格畸变甚至相变、腐蚀等作用, 严重限制燃料燃耗及安全性<sup>[3,4]</sup>. 为提高核动力效率以及反应堆安全性能, 寻求高热力学稳定性、抗辐照肿胀性能优异的核燃料至关重要.

目前各国常采用的改进方法为通过掺杂形成混合氧化物燃料 (MOX)<sup>[5]</sup>. 钍 (Th) 元素, 在地壳中的含量是 U 的 3 至 4 倍, 不易裂变, 与  $UO_2$  无限互溶形成  $U_{1-x}Th_xO_2$  固溶体混合燃料, 具有更高的熔点、热导率和抗氧化性能<sup>[6-8]</sup>. 目前至少 5% 核燃料为  $U_{1-x}Th_xO_2$  MOX, 广泛存在于核燃料循环的各个阶段. 核燃料循环过程中, 高的热应力导致燃料芯块变形甚至断裂, 造成裂变气体释放, 使热导率降低, 大大提高了芯块包壳界面的失效概率, 严重影响反应堆安全运行<sup>[9,10]</sup>. 然而, 受限于实验条件, 目前关于  $U_{1-x}Th_xO_2$  混合燃料热力学行为的研究仍具有较大挑战. 利用分子动力学 (molecular dynamics, MD) 模拟, 可从原子尺度准确描述基于  $UO_2$  燃料的结构演变与热力学特性. Xiao

\* 国家自然科学基金 (批准号: U20B2013, 12005213) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [mafei@mail.xjtu.edu.cn](mailto:mafei@mail.xjtu.edu.cn)‡ 通信作者. E-mail: [lym\\_npc@126.com](mailto:lym_npc@126.com)

等<sup>[11,12]</sup>研究了  $U_{1-x}Th_xO_2$  混合燃料的晶格常数、热膨胀系数、热导率、热容及焓在 300—2100 K 温度范围内的变化规律. 此外, 借助 MD 模拟可研究  $UO_2$  基混合燃料中晶界迁移、孔洞演化、气体扩散及级联碰撞过程<sup>[13-16]</sup>. 近年来, Cooper 等<sup>[17,18]</sup>成功开发了一种混合多体势, 精确描述了  $UO_2$  基混合燃料的热力学特性, 例如, 基于该势函数, Balboa 等<sup>[19]</sup>计算了纯  $UO_2$  的晶格常数随温度变化规律, 与实验结果高度吻合; Rahman 等<sup>[20,21]</sup>成功计算了  $U_{0.5}Th_{0.5}O_2$  体系的热导率、剪切模量、杨氏模量及压缩系数等物理参量; Ghosh 等<sup>[22]</sup>则利用固液两相法成功计算了 (U,Th) $O_2$  体系的熔点, 发现  $UO_2$  和  $ThO_2$  的熔点分别在 3650—3675 K 和 3050—3075 K 之间; Palomares 等<sup>[23]</sup>则模拟了 600 °C 下  $UO_2$  在氧富集条件下的结构稳定性, 计算得到的径向分布函数与实验测定的结果高度吻合.

实际反应堆条件下,  $UO_2$  基燃料芯块缺乏宏观塑性, 承受较高温度和较大温度梯度下, 裂纹快速形核扩展, 发生脆性断裂来释放应力, 此外, 断裂的芯块碎片与包壳材料接触, 使裂变气体释放, 碘、铯等裂变产物与包壳材料相互作用, 使其脆化, 进而造成严重事故<sup>[24]</sup>. 因此,  $UO_2$  基燃料芯块的断裂行为在过去半个多世纪以来受到广泛关注.  $UO_2$  基燃料芯块具有复杂断裂行为, 对温度、晶体组织、加载方式等均很敏感<sup>[25]</sup>, 但大多数研究多着眼于其断裂过程的观察表征. 相关实验与理论研究发现纯  $UO_2$  单晶的韧脆转变温度在 1300—1900 K 之间, 而辐照条件下裂变气体的扩散通常在温度低于 1000 K 时即可发生<sup>[26]</sup>. Mo 等<sup>[27]</sup>利用放电等离子体烧结 (spark plasma sintering, SPS) 法制备了  $UO_2$  块体, 利用先进同步微 X 衍射 (micro-region X-ray diffraction, mXRD) 技术测量了裂纹尖端区域的高晶格应力. Desai 等<sup>[28]</sup>、Tian 等<sup>[29]</sup>和 Zhang 等<sup>[30]</sup>利用 MD 模拟观察到了多晶  $UO_2$  中裂纹的形成与快速扩展, 最终导致沿晶脆断. 尽管围绕  $U_{1-x}Th_xO_2$  混合燃料的基本热力学特性有了一些 MD 模拟结果, 但对  $UO_2$  基燃料在一定温度范围内的变形断裂行为的研究还比较欠缺, 裂纹的形核与扩展机理仍不清楚, 尤其是对其塑性仍有一定争议<sup>[31]</sup>. 特别的是, 高压试验、密度泛函理论计算和 MD 模拟均证明,  $UO_2$  在高压或应力诱导下发生由立方结构的萤石相 (fluorite phase) 至斜方结构的氯铅矿相 (cotunnite phase) 的相变<sup>[32,33]</sup>.

Zhang 等<sup>[30]</sup>、Fossati 等<sup>[34]</sup>及 Balboa 等<sup>[19]</sup>甚至在单晶  $UO_2$  晶体中的裂纹附近观察到了更为特殊的金红石相 (rutile phase) 或 scrutinyite 相. 上述相变势必影响  $UO_2$  基燃料的断裂特性. 本文采用 MD 模拟, 系统地研究了  $U_{1-x}Th_xO_2$  混合燃料的力学行为, 预测可能发生的相变, 考察温度、掺杂浓度等因素对弹性模量、断裂强度、断裂应变等力学性能的影响.

## 2 计算方法与模型

MD 模拟中势函数的选取至关重要, 决定了计算结果的精确与否. 选取 Cooper 等<sup>[17,18]</sup>开发的混合多体势来描述 U, Th 与 O 之间的关系, 该混合势耦合了多体的原子嵌入势 (EAM) 及对势作用, 表达式为

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_j \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) - G_\alpha \left( \sum_j \sigma_\beta(r_{ij}) \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

其中第一项为原子  $i$  与  $j$  之间的对势作用, 第二项为 EAM 势. 对势表达式为

$$\phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) = \phi_C(r_{ij}) + \phi_B(r_{ij}) + \phi_M(r_{ij}), \quad (2)$$

式中  $\phi_C(r_{ij})$  为长程库仑力, 通过基于多粒子网格 (particle-particle particle-mesh, PPPM) 的埃瓦尔得法计算,

$$\phi_C(r_{ij}) = \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}; \quad (3)$$

$\phi_B(r_{ij})$  与  $\phi_M(r_{ij})$  分别为短程的 Buckingham 势与 Morse 势, 其表达式为

$$\phi_B(r_{ij}) = A_{\alpha\beta} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{\alpha\beta}}\right) - \frac{C_{\alpha\beta}}{r_{ij}^6}, \quad (4)$$

$$\phi_M(r_{ij}) = D_{\alpha\beta} \left\{ \exp\left[-2\gamma_{\alpha\beta}(r_{ij} - r_{\alpha\beta}^0)\right] - 2\exp\left[-\gamma_{\alpha\beta}(r_{ij} - r_{\alpha\beta}^0)\right] \right\}, \quad (5)$$

其中  $A_{\alpha\beta}$ ,  $C_{\alpha\beta}$  和  $D_{\alpha\beta}$  为经验参数. 该混合势已广泛应用于  $U_{1-x}Th_xO_2$  混合燃料体系热力学特性的计算, 精确描述了晶格常数、热导率、热容、焓等物理量的变化规律. Cooper 等<sup>[17]</sup>给出了通用于 MD 模拟的势函数文件, 为保证计算精度, 本文所设定的截断半径为 11.0, PPPM 参数为  $10^{-5}$ .

室温下  $UO_2$  与  $ThO_2$  均为立方萤石结构, 晶格常数非常接近, 分别为 5.4704 Å 和 5.5975 Å, 其

中 U 和 Th 离子占据面心立方格点位置<sup>[35]</sup>. 采用三维周期边界条件模拟块体  $\text{UO}_2$  混合燃料的力学特性. 鉴于长程库仑需耗费大量计算资源, 首先对比了两种尺寸模型 ( $7.75 \text{ nm} \times 8.05 \text{ nm} \times 7.65 \text{ nm}$ ,  $15.5 \text{ nm} \times 16.0 \text{ nm} \times 15.1 \text{ nm}$ ) 的差异性, 发现周期边界条件下尺寸并未影响  $\text{UO}_2$  基混合燃料的基本力学特性, 因此, 选取较小尺寸模型进行研究. 如图 1 所示为  $7.75 \text{ nm} \times 8.05 \text{ nm} \times 7.65 \text{ nm}$  的  $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_2$  混合燃料模型, 考虑两种晶体取向的模型,  $x$ ,  $y$  和  $z$  坐标轴方向分别为  $[11\bar{2}]$ ,  $[\bar{1}10]$  和  $[111]$  或  $[100]$ ,  $[010]$  和  $[001]$ . 总原子数为 34560, 其中阳离子 (U, Th) 总数为 11520, O 离子总数为 23040, Th 离子以随机替位掺杂形式取代 U 离子, 其浓度在 0.05 至 0.55 范围内变化. 在 NPT 系综下利用 Nosé-Hoover 热浴法对构建好的初始模型进行结构弛豫, 温度设定为 300 K, 压强为 0 Pa, 弛豫时间为 100 ps, 时间步长为 1 fs. 然后每隔 100 K 将温度逐渐升至 1200 K, 每次升温后弛豫 100 ps. 然后在给定温度下进行沿  $z$  轴方向的单轴拉伸加载, 如图 1 所示, 固定上下两端 5 原子层为加载层, 施加单轴拉伸加载, 应变速率保持在  $10^{-9} \text{ s}^{-1}$ . 利用维里应力准则计算体系中每个原子的应力, 表达式为<sup>[36]</sup>

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \left( \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^N U'(\gamma^{\alpha\beta}) \frac{\Delta x_i^{\alpha\beta} \Delta x_j^{\alpha\beta}}{\gamma^{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \dot{x}_i^{\alpha} \dot{x}_j^{\beta} \right), \quad (6)$$

其中  $V$  为体积,  $N$  为原子总数,  $\dot{x}_i^{\alpha}$  为  $\alpha$  原子的第  $i$  个分速度,  $\Delta x_j^{\alpha\beta} = x_j^{\alpha} - x_j^{\beta}$ ,  $m_{\alpha}$  为  $\alpha$  原子的质量,  $\gamma^{\alpha\beta}$  为  $\alpha$  和  $\beta$  原子之间的距离,  $U'$  为势能函数. 加

载过程中整个系统的应力由以下公式给出:

$$\sigma = \frac{1}{10^4 V} \sum_{i=1}^N S_i, \quad (7)$$

式中,  $S$  为原子应力. 应变由以下公式给出:

$$\varepsilon_{zz} = \frac{L(N_{\text{steps}}) - L(0)}{L(0)}, \quad (8)$$

式中,  $L(N_{\text{steps}})$  为体系瞬时长度,  $L(0)$  为初始长度. 弹性模量代表着使原子离开平衡位置的难易程度, 是表征原子间结合力强弱的物理量. 根据 (7) 式和 (8) 式, 绘制应力-应变曲线, 在线弹性应变范围内进行线性拟合得到弹性模量与泊松比随温度的变化规律, 计算公式为

$$E_{x/y/z} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \Delta U}{\partial \varepsilon_{x/y/z}^2}, \quad (9)$$

式中  $\Delta U$  为势能变化量,  $\varepsilon$  为沿某一方向的应变. 继续加载直至体系失效, 得到断裂强度与温度的关系. 所有模拟工作均使用开源软件 LAMMPS<sup>[37]</sup> 完成, 原子结构通过开源软件 OVITO 进行可视化<sup>[38]</sup>.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 力致相变

以  $\text{UO}_2$  与  $\text{U}_{0.75}\text{Th}_{0.25}\text{O}_2$  为例, 图 2(a) 给出了室温 300 K 时沿  $[001]$  和  $[111]$  晶向拉伸时的应力-应变曲线. 若  $z$  轴沿  $[001]$  晶向, 当应变增加至 0.08 附近, 应力发生突降, 当应变增至 0.13 左右时, 应力重新开始线性增加, 直至断裂, 而若  $z$  轴沿  $[111]$  晶向, 应力随应变线性增加至最高点后急剧下降, 最终断裂. 图 2(b) 和图 2(c) 分别为沿  $[001]$  和  $[111]$  拉伸过程中不同应变下的径向分布函数.  $z$  轴沿  $[001]$  晶向时, 无论是对  $\text{UO}_2$  还是  $\text{U}_{0.75}\text{Th}_{0.25}\text{O}_2$ ,

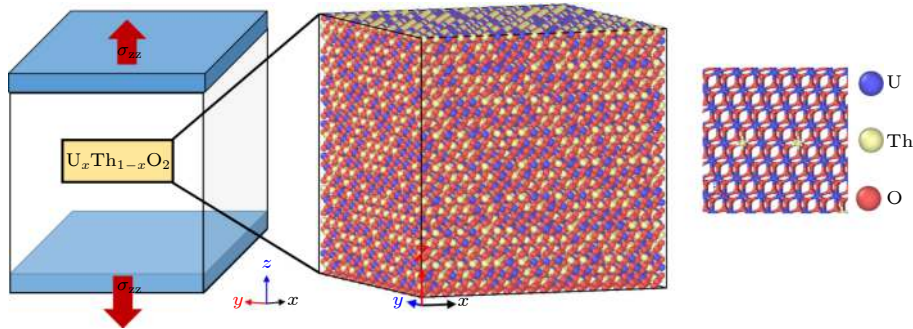


图 1  $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_2$  混合燃料模型及单轴拉伸加载示意图

Fig. 1. Atomic model of  $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_2$  upon uniaxial tensile loading.

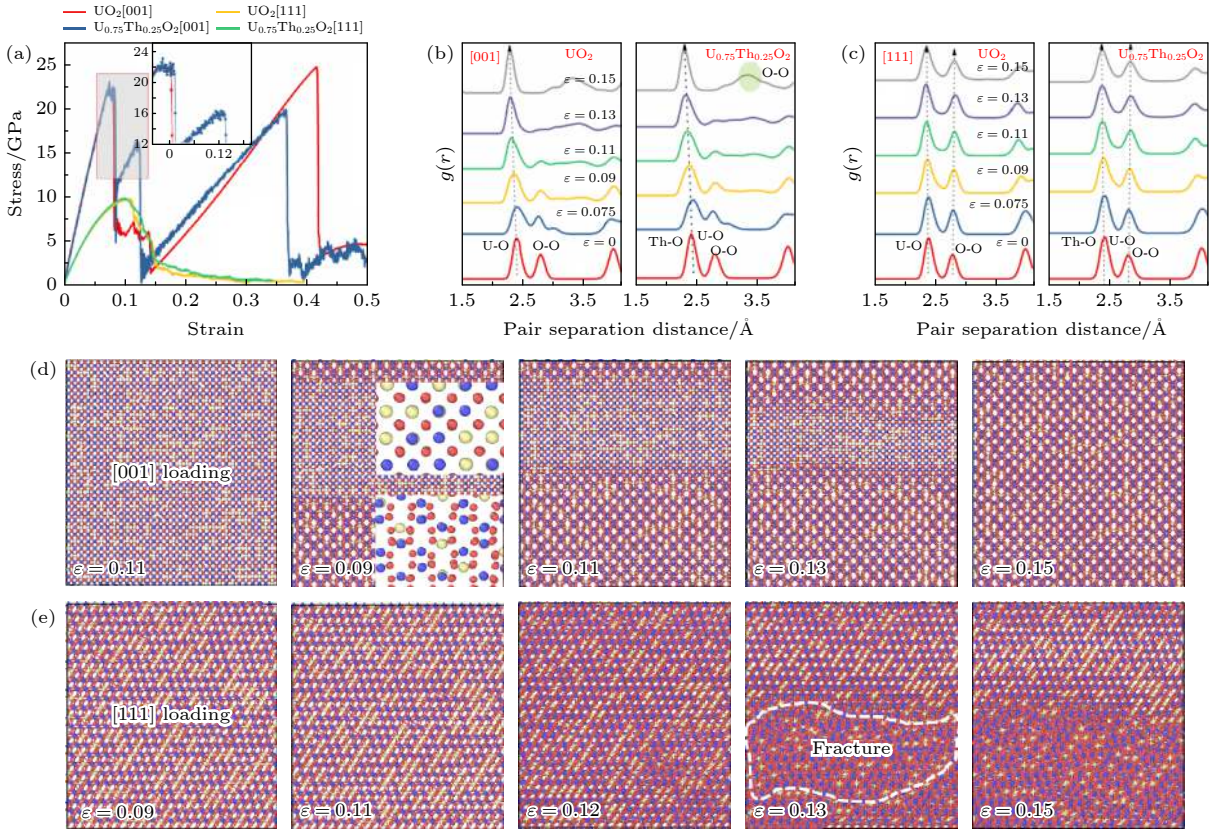


图2  $\text{UO}_2$  与  $\text{U}_{0.75}\text{Th}_{0.25}\text{O}_2$  沿 [001] 和 [111] 方向单轴拉伸加载过程 (a) 应力-应变曲线; (b) 沿 [001] 拉伸过程中的径向分布函数; (c) 沿 [111] 拉伸过程中的径向分布函数; (d)  $\text{U}_{0.75}\text{Th}_{0.25}\text{O}_2$  沿 [001] 拉伸的原子结构演化; (e)  $\text{U}_{0.75}\text{Th}_{0.25}\text{O}_2$  沿 [111] 拉伸时的原子结构演化

Fig. 2. Tensile behaviors of  $\text{UO}_2$  and  $\text{U}_{0.75}\text{Th}_{0.25}\text{O}_2$  along [001] and [111] direction: (a) Stress-strain curves; (b) radial distribution function (RDF,  $g(r)$ ) along [001] direction; (c) RDF along [111] direction; (d) the atomic structure evolution of  $\text{U}_{0.75}\text{Th}_{0.25}\text{O}_2$  along [001] direction; (e) the atomic structure evolution of  $\text{U}_{0.75}\text{Th}_{0.25}\text{O}_2$  along [111] direction.

应变超过 0.08 后, O—O 键特征峰逐渐消失, 意味着两个 O 原子之间距离变远, U—O 和 Th—O 键特征峰蓝移, 即 U 与 O 和 Th 与 O 之间距离缩短, 暗示相变的发生. 而沿 [111] 晶向时, U—O 或 Th—O 键及 O—O 键特征峰, 均只随应变的增加而红移, 证明在拉伸加载时键长伸长. 图 2(d) 为  $\text{U}_{0.75}\text{Th}_{0.25}\text{O}_2$  沿 [001] 晶向拉伸时的原子结构演化, 插图为原子结构放大图, 与应力-应变曲线首次下降区域对应, 观察到由初始的萤石结构至 scrutinyite 结构的相变, 该结构对称性较低, 与 Fossati 等<sup>[34]</sup> 的 MD 模拟结果相吻合, 相变极大地增强了  $\text{UO}_2$  混合燃料的塑性. 如图 2(e) 所示, 沿 [111] 晶向拉伸时原子结构仅发生变形, 未观察到相变. 虽然实验上已经证明  $\text{UO}_2$  具有多种相, 但其仅能在高压等极端条件下存在, 目前还未确切观测到单轴应力即可诱导的相变. 这种局部高应力诱发的固体相变, 类似于马氏体相变, 仅仅原子相对位

置发生改变, 由于 Th 离子以替位掺杂的形式存在, 并未改变  $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_2$  混合燃料的物理化学环境, 因此相变特征对掺杂浓度不敏感. 温度是影响相变的另一重要因素, 随温度的升高, 热振动势必会改变相变势垒. 鉴于实验中难以观察到这些特殊相变, 且实际中  $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_2$  混合燃料大多发生脆性断裂. 因此, 本文仅研究了室温下的相变行为, 未来还需进一步研究相变的温度依赖性, 为实验设计提供理论预测.

### 3.2 浓度与温度对力学性能的影响

鉴于沿 [111] 晶向拉伸时未发生相变, 以其为典型代表考察掺杂浓度和温度对  $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_2$  混合燃料力学性能及断裂行为的影响. 图 3(a)—(c) 分别给出了  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_{0.95}\text{Th}_{0.05}\text{O}_2$ , 以及  $\text{U}_{0.45}\text{Th}_{0.55}\text{O}_2$  混合燃料在 300—1200 K 温度范围内单轴拉伸加载时的应力-应变曲线. 针对不同掺杂浓度的混合

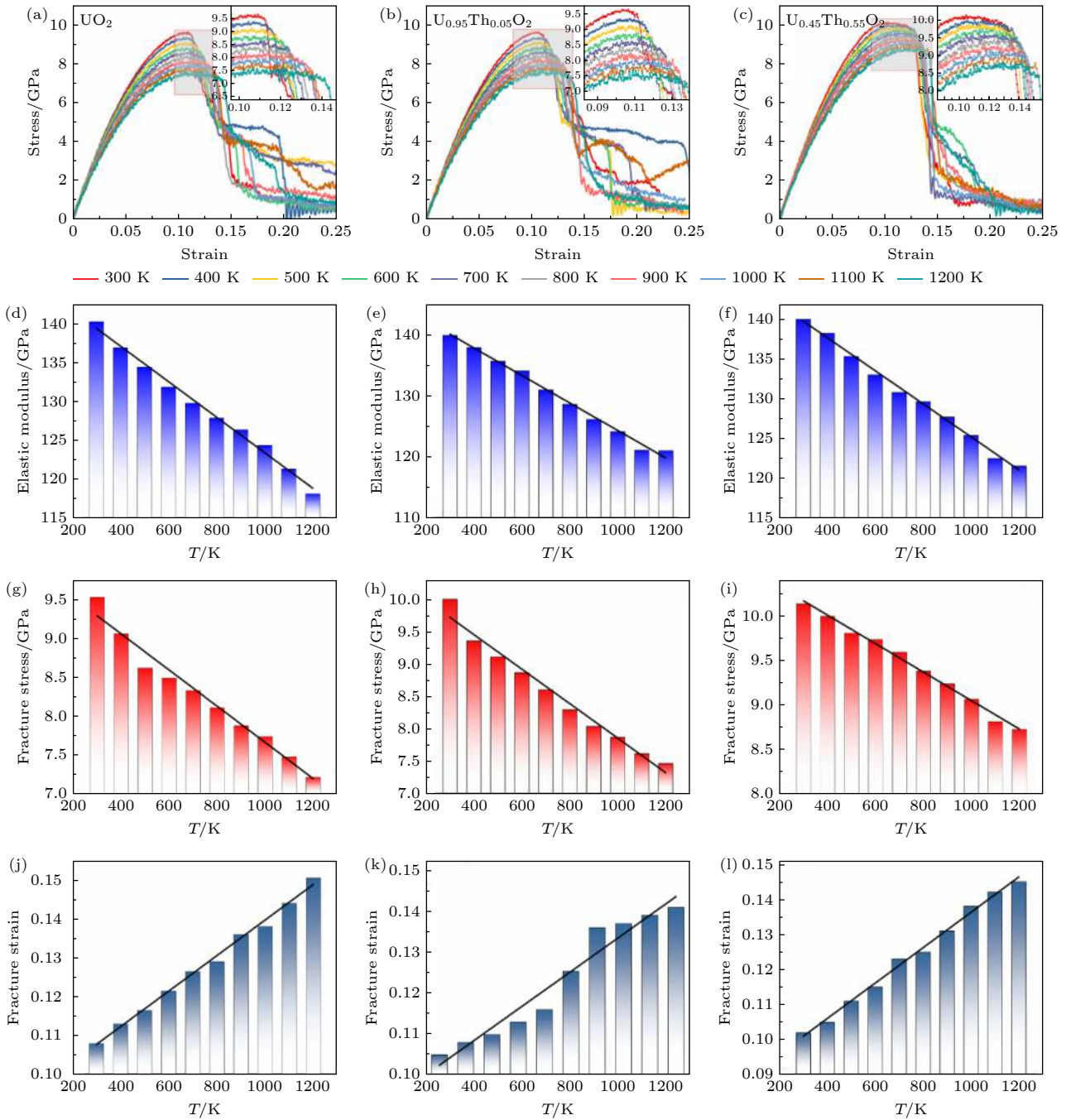


图 3 温度对  $U_{1-x}Th_xO_2$  混合燃料沿 [111] 方向单轴拉伸时的力学性能的影响 (a), (b), (c)  $UO_2$ ,  $U_{0.95}Th_{0.05}O_2$  及  $U_{0.45}Th_{0.55}O_2$  不同温度下的应力-应变曲线; (d), (e), (f) 对应的弹性模量随温度的变化; (g), (h), (i) 对应的断裂应力随温度的变化; (j), (k), (l) 对应的断裂应变随温度的变化

Fig. 3. Effect of temperature on the mechanical properties of  $U_{1-x}Th_xO_2$  loaded along the [111] direction: (a), (b), (c) Stress-strain curves of  $UO_2$ ,  $U_{0.95}Th_{0.05}O_2$  and  $U_{0.45}Th_{0.55}O_2$ ; (d), (e), (f) the corresponding elastic modulus as a function of temperature; (g), (h), (i) the corresponding fracture stress as a function of temperature; (j), (k), (l) the corresponding fracture strain as a function of temperature.

燃料, 在室温下进行加载时, 应力随应变的增加而增加, 当达到临界值后迅速下降, 对应脆性断裂, 该点对应体系的断裂应力和应变. 随着温度的升高, 当应力增加到临界值后发生一定程度的流动, 然后突降, 即  $UO_2$  晶体发生断裂. 对线弹性范围

(应变在 0—0.04 之间) 的应力-应变曲线进行线性拟合, 可得到弹性模量. 图 3(d)—(f) 分别给出了对应的三种体系弹性模量随温度的变化. 当温度由 300 K 升高至 1200 K 时,  $UO_2$  的弹性模量由 140.3 GPa 迅速降至 118.2 GPa;  $U_{0.95}Th_{0.05}O_2$  的

弹性模量由 139.93 GPa 线性减小至 121.04 GPa;  $U_{0.45}Th_{0.55}O_2$  的弹性模量由 140.14 GPa 减小至 121.64 GPa. 图 3(g)—(i) 显示出对应的断裂应力随温度升高而减小的变化趋势, 图 3(j)—(l) 显示出断裂应变随温度的升高而增加的变化趋势. 当温度由 300 K 升高至 1200 K 时,  $UO_2$  的断裂应力由 9.53 GPa 线性降低至 7.23 GPa, 断裂应变则由 0.108 增加至 0.15;  $U_{0.95}Th_{0.05}O_2$  的断裂应力由 9.96 GPa 减至 7.46 GPa, 断裂应变则由 0.105 增至 0.141;  $U_{0.45}Th_{0.55}O_2$  的断裂应力由 10.146 GPa 减至 8.736 GPa, 断裂应变则由 0.102 增至 0.145.

总体来讲,  $U_xTh_{1-x}O_2$  混合燃料体系的力学性能强烈依赖于温度, 不论掺杂浓度有多大, 弹性模量均随温度的升高而减小, 根据经典的固体物理理论, 晶体的弹性模量可表述为<sup>[39]</sup>

$$E_T = E_0 - a_0 T \exp(-T_0/T), \quad (10)$$

式中  $E_0$  为 0 K 时的弹性模量;  $T_0$  为爱因斯坦温度;  $a_0$  为材料相关的常数, 由 Mie-Gruneisen 描述:

$$a_0 = 3Rr\delta_T/V_0, \quad (11)$$

其中  $r$  和  $\delta_T$  为 Gruneisen 和 Anderson-Gruneisen 参数, 与温度相关;  $V_0$  为原子的本征体积. 根据 (10) 式和 (11) 式, 可得弹性模量与温度呈负相关关系. 针对  $U_xTh_{1-x}O_2$  混合燃料体系, 其熔点均超过 3000 K, 一般认为温度低于 1200 K 时表现脆性, 仅当温度高于 1200 K 时, 才会发生塑性变形, 我们的结果也佐证了这一观点. 在核裂变反应堆中燃料的服役温度通常在 1200 K 左右, 此时  $U_xTh_{1-x}O_2$  混合燃料在受到机械应力的情况下易发生脆性断裂, 进而导致部件失效, 造成安全事故.

图 4 详细分析了不同温度下  $U_{1-x}Th_xO_2$  混合燃料力学性能随掺杂浓度的变化趋势. 图 4(a) 给出了 300 K 时不同掺杂浓度对应的应力-应变曲线, 掺杂浓度的增加未引起应力-应变曲线显著变化. 图 4(b) 为不同温度条件下弹性模量随掺杂浓度的变化趋势, 当掺杂浓度小于 0.1 时, 弹性模量随掺杂浓度的增加减小, 而掺杂浓度高于 0.1 时, 弹性模量呈增加趋势. 如图 4(c) 和图 4(d) 所示,

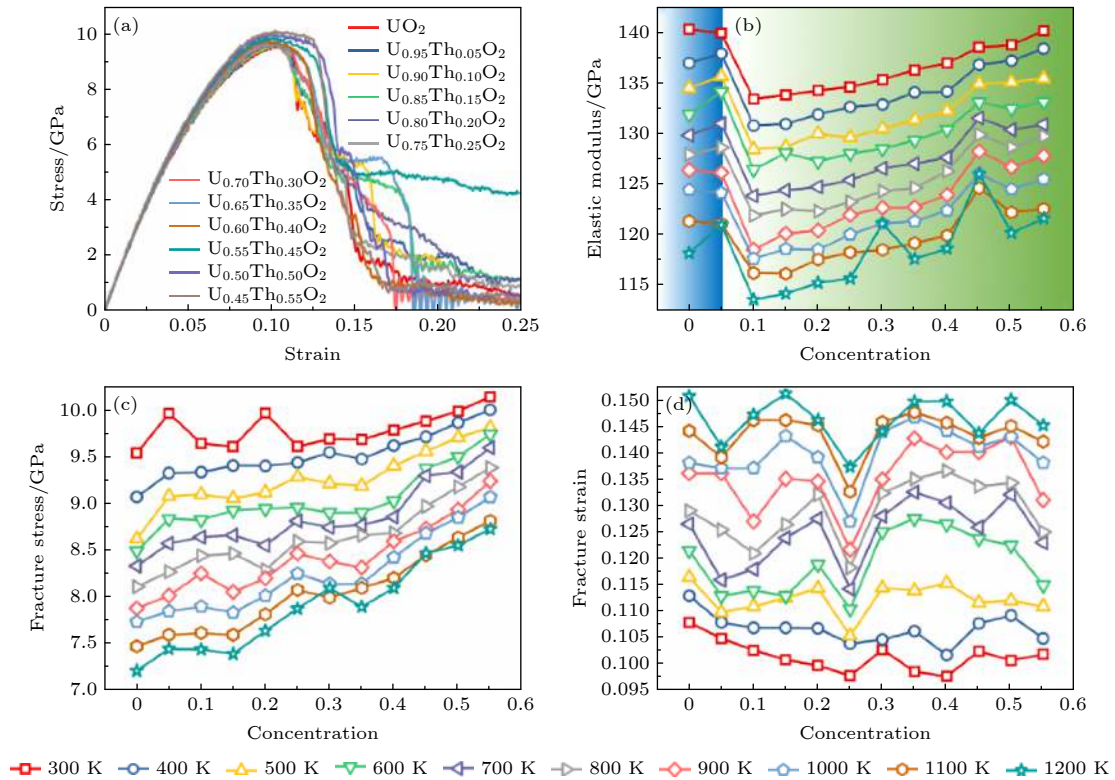


图 4 Th 掺杂浓度对  $U_{1-x}Th_xO_2$  混合燃料沿 [111] 方向单轴拉伸时的力学性能的影响 (a) 300 K 下不同掺杂浓度时的应力-应变曲线; (b) 不同温度下弹性模量随掺杂浓度的变化; (c) 不同温度下断裂应力随掺杂浓度的变化; (d) 不同温度下断裂应变随掺杂浓度的变化

Fig. 4. Effect of Th concentration on the mechanical properties of  $U_{1-x}Th_xO_2$  loaded along the [111] direction: (a) Stress-strain curves; (b) the elastic modulus as a function of Th concentration; (c) the fracture stress as a function of Th concentration; (d) the fracture strain as a function of Th concentration.

断裂应力随掺杂浓度的增加而提升, 但断裂应变随浓度的增加而减小.

不同温度和掺杂浓度下,  $U_{1-x}Th_xO_2$  混合燃料的应力在达到最高值后均发生突降, 预示其发生脆

性断裂. 图 5 以  $UO_2$  与  $U_{0.45}Th_{0.55}O_2$  为例, 给出了其在室温和高温下拉伸加载过程中的原子结构演化, 其中原子颜色由其切应变标定, 红色和绿色代表较大应变, 蓝色代表较小应变, 计算公式为

$$\eta_i = \sqrt{\eta_{yz}^2 + \eta_{xz}^2 + \eta_{xy}^2 + \frac{(\eta_{yy} - \eta_{zz})^2 + (\eta_{xx} - \eta_{zz})^2 + (\eta_{xx} - \eta_{yy})^2}{6}}, \quad (12)$$

式中,  $\eta$  为原子  $i$  的局部 Lagrangian 应变矩阵. 针对不同的  $U_xTh_{1-x}O_2$  混合燃料, 在承受拉伸加载时, 弹性应变范围内, 离子键长变形伸长, 在达到断裂应变后, 在切应变较大区域内 U—O 或 Th—O 离子键破坏, 形成初始裂纹, 然后迅速扩展直至最终断裂. 断裂面与拉伸方向呈  $45^\circ$  左右, 满足经典的脆性材料断裂准则. 利用位错拾取算法 (dislocation extraction algorithm, DXA) 对断裂时的原子结构进行表征, 如图 5 中最后一列所示, 灰色曲面为裂纹表面, 裂纹尖端附近只有一根  $1/2 \langle 110 \rangle$  全位错, 意味着基本没有塑性变形, 证明了  $U_{1-x}Th_xO_2$  混合燃料的脆性断裂特征, 与 Xiao 等 [12]、

Balboa 等 [19] 和 Zhang 等 [30] 的 MD 模拟结果及 Mo 等 [27] 的纳米压入结果相吻合.

实际当中制备的  $UO_2$  燃料芯块通常为多晶, 晶界在  $U_{1-x}Th_xO_2$  混合燃料力学性能与断裂特性中扮演重要角色, 本文以  $UO_2$ ,  $U_{0.75}Th_{0.25}O_2$  和  $U_{0.50}Th_{0.50}O_2$  为例, 考察了温度与掺杂浓度对多晶混合燃料体系力学特性的影响. 基于 Voronoi 算法构建了三维方向尺寸均为 20 nm 的多晶模型, 平均晶粒尺寸为 8.5 nm. 为使晶界充分弛豫, 将多晶模型在较高温度 (1200 K) 下弛豫 100 ps, 再退火至 300 K 继续弛豫 100 ps. 图 6(a) 为在不同温度下三种多晶模型沿  $z$  轴拉伸时的应力-应变曲线,

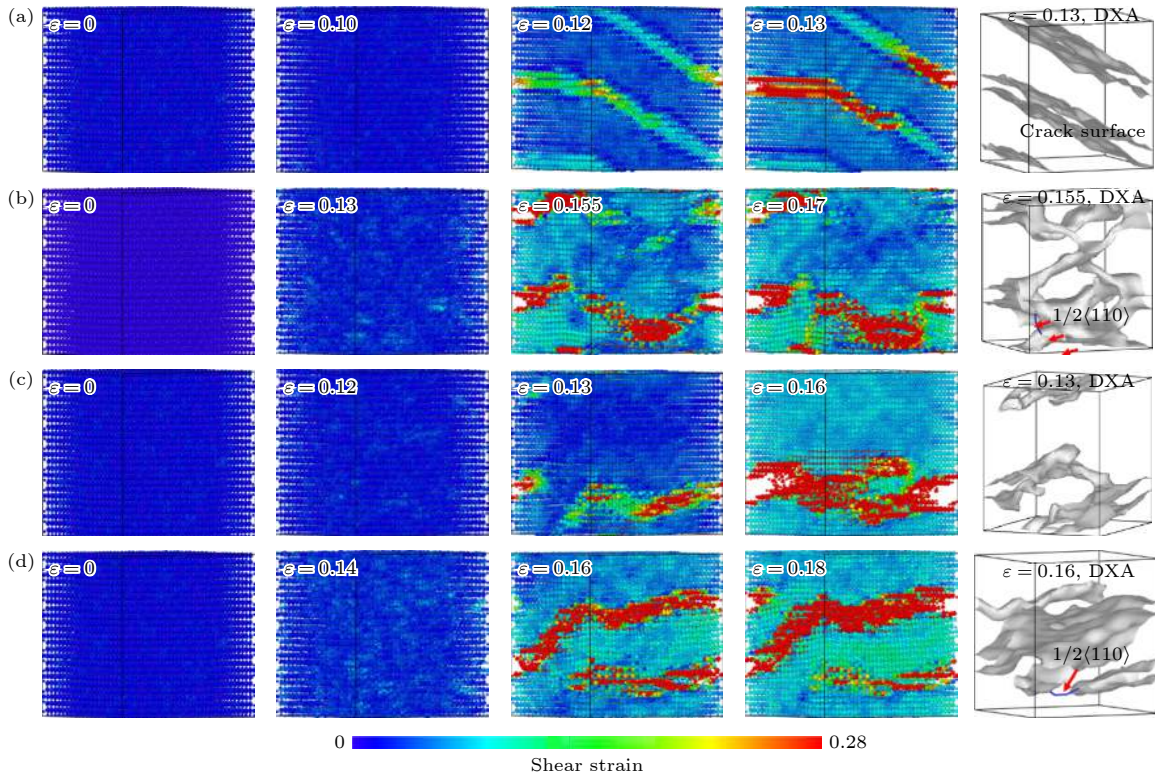


图 5  $U_{1-x}Th_xO_2$  混合燃料沿 [111] 方向单轴拉伸时的原子结构演化 (a)  $UO_2$ , 300 K; (b)  $UO_2$ , 1000 K; (c)  $U_{0.45}Th_{0.55}O_2$ , 300 K; (d)  $U_{0.45}Th_{0.55}O_2$ , 1200 K

Fig. 5. Typical atomic structure evolution of  $U_{1-x}Th_xO_2$  upon tensile loading along [111] direction: (a)  $UO_2$ , 300 K; (b)  $UO_2$ , 1000 K; (c)  $U_{0.45}Th_{0.55}O_2$ , 300 K; (d)  $U_{0.45}Th_{0.55}O_2$ , 1200 K.



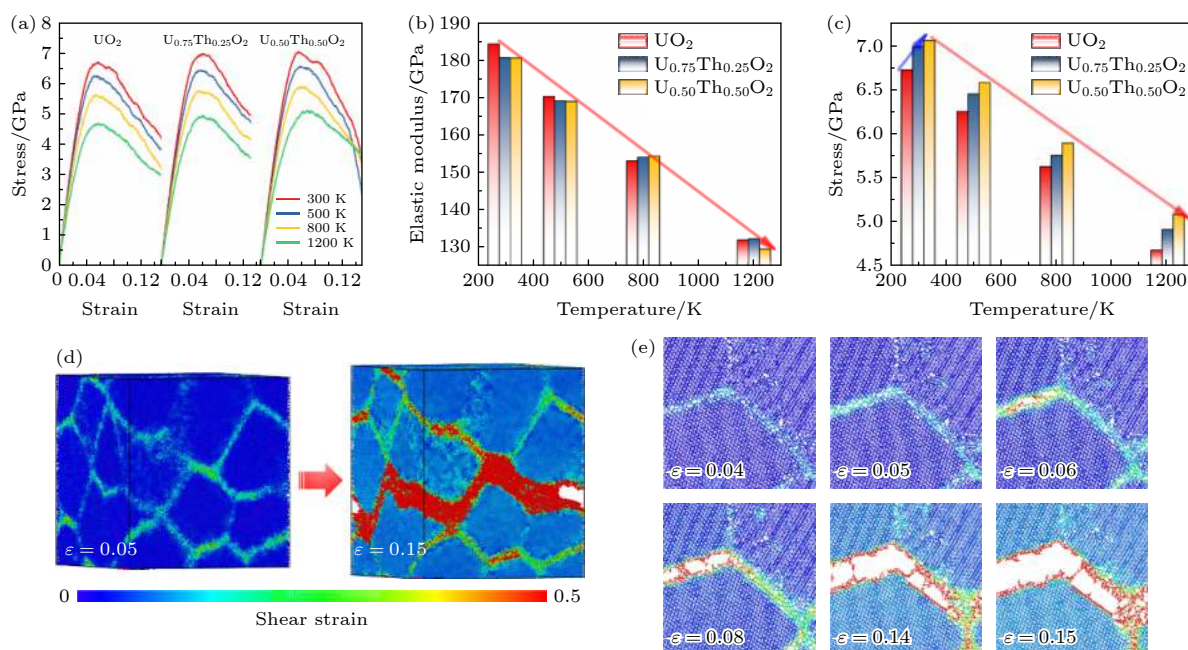


图 6 多晶  $U_{1-x}Th_xO_2$  混合燃料单轴拉伸力学特性 (a) 三种掺杂浓度下不同温度时的应力-应变曲线; (b) 弹性模量随温度的变化; (c) 断裂应力随温度的变化; (d) 断裂过程中的三维结构; (e) 不同应变下三角晶界区域的放大图, 原子颜色由其应变标定

Fig. 6. Mechanical behaviors of polycrystalline  $U_{1-x}Th_xO_2$ : (a) Stress-strain curves for different temperature and Th concentration; (b) the elastic modulus as a function of temperature; (c) the fracture stress as a function of temperatures; (d) the three-dimensional atomic structure; (e) the atomic structure evolution around a triple grain boundary.

应力随应变的增加达到峰值后发生缓慢下降, 保持了一定程度的塑性流动, 与文献 [12,29] 的 MD 模拟结果吻合. 图 6(b) 和图 6(c) 分别显示了弹性模量与断裂应力随温度的变化趋势. 温度升高, 弹性模量与断裂应力均减小, 与单晶中的变化趋势一致, 特别是, 多晶中弹性模量对掺杂浓度不敏感, 而断裂应力却随掺杂浓度的增加而提高. 以  $U_{0.75}Th_{0.25}O_2$  为例, 图 6(d) 为 300 K 时不同应变下的原子结构, 晶界处的离子所受切应变较大, 在拉伸应变达到临界值后率先断裂, 即发生了沿晶断裂. 图 6(e) 为拉伸过程中某三角晶界附近的原子结构演化过程, 可清楚地观察到晶界处的离子键的破坏, 然后沿晶界方向持续扩展, 直至最终断裂. Feng 等 [40] 873 和 1973 K 高温下将  $UO_2$  烧结成高密度的板状块材, 通过聚焦离子束切割加工成微米单晶或多晶材料, 然后在样品表面预先切割出“V”形缺口, 进行原位单轴拉伸, 发现所有样品均呈脆性断裂特征, 与本文的 MD 模拟结果高度吻合.

## 4 结 论

本文利用分子动力学模拟, 系统研究了温度与掺杂浓度对  $U_{1-x}Th_xO_2$  混合燃料结构与力学特性

的影响. 结果表明:

1)  $U_{1-x}Th_xO_2$  沿 [001] 晶向单轴拉伸, 可发生由初始的面心立方结构的萤石相至 scrutinyite 相的相变, 新相具有低对称结构, 该结构已被第一性原理计算证实.

2)  $U_xTh_{1-x}O_2$  混合燃料体系的力学性能强烈依赖于温度, 不论掺杂浓度有多大, 弹性模量均随温度的升高而减小, 断裂应力均随温度的升高而减小, 但断裂应变却呈增加趋势, 符合经典固体物理理论; 当掺杂浓度小于 0.1 时, 弹性模量呈下降趋势, 而掺杂浓度高于 0.1 时, 弹性模量呈增加趋势; 断裂应力随掺杂浓度的增加而增加, 断裂应变则减小;

3) 温度在 300—1200 K 范围内, 不同掺杂浓度条件下混合燃料体系均表现脆性断裂特性, 多晶样品中发生脆性沿晶断裂.

本文发现了  $U_xTh_{1-x}O_2$  混合燃料体系具有较优异的热力学特性, 可作为新型核燃料的备选, 但未来还需针对其中缺陷, 如氧空位、位错与晶界等的复杂作用展开研究.

## 参考文献

- [1] Rest J, Cooper M W D, Spino J, Turnbull J A, Van Uffelen P, Walker C T 2019 *J. Nucl. Mater.* **513** 310

- [2] Tonks M, Andersson D, Devanathan R, Dubourg R, El-Azab A, Freyss M, Iglesias F, Kulacsy K, Pastore G, Phillpot S R, Welland M 2018 *J. Nucl. Mater.* **504** 300
- [3] Danièle R, Barthe M F, Christophe J 2012 *J. Nucl. Mater.* **420** 63
- [4] Liu N Z, He H M, Noël J J, Shoesmith D W 2017 *Electrochim. Acta* **235** 654
- [5] Mixed Oxide (MOX) Fuel, World Nuclear Association <https://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/fuel-recycling/mixed-oxide-fuel-mox.aspx>[2021-2-3]
- [6] Murphy S T, Cooper M W D, Grimes R W 2014 *Solid State Ionics* **267** 80
- [7] Ghosh P S, Arya A, Kuganathan N, Grimes R W 2019 *J. Nucl. Mater.* **521** 89
- [8] Lee W E, Gilbert M, Murphy S T, Grimes R W, Green D J 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 2005
- [9] Soulié A, Crocombette J P, Kraych A, Garrido F, Sattomay G, Clouet E 2018 *Acta Mater.* **150** 248
- [10] Baena T, Cardinaels K, Govers Pakarinen J, Binnemans K, Verwerft M 2015 *J. Nucl. Mater.* **467** 135
- [11] Xiao H X, Long C, Tian X, Chen H 2016 *Mater. Des.* **96** 335
- [12] Xiao H X, Wang X, Long C, Tian X, Wang H 2017 *Nucl. Eng. Technol.* **49** 1733
- [13] Chiang T W, Chernatynskiy A, Sinnott S B, Phillpot S R 2014 *J. Nucl. Mater.* **448** 53
- [14] Lee C W, Chernatynskiy A, Shukla P, Stoller R E, Sinnott S B, Phillpot S R 2015 *J. Nucl. Mater.* **456** 253
- [15] Rahman M J, Szpunar B, Szpunar J A 2019 *Comput. Mater. Sci.* **166** 193
- [16] Calashev A Y, Ivanichkina K S, Zaikov Y P 2020 *J. Solid State Chem.* **286** 121278
- [17] Cooper M W D, Middleburgh S C, Grimes R W 2015 *J. Nucl. Mater.* **466** 29
- [18] Cooper M W D, Murphy S T, Fossati P C M, Rushton M J D, Grimes R W. 2014 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **470** 20140427
- [19] Balboa H, Brutzel L V, Chartier A, Le B Y 2017 *J. Nucl. Mater.* **495** 67
- [20] Rahman M J, Szpunar B, Szpunar J A 2019 *J. Nucl. Mater.* **513** 8
- [21] Rahman M J, Cooper M W D, Szpunar B, Szpunar J A, 2018 *Comput. Mater. Sci.* **169** 109124
- [22] Ghosh P S, Kuganathan N, Galvin C O T, Arya A, Dey G K, Dutta B K, Grimes R W 2016 *J. Nucl. Mater.* **479** 112
- [23] Palomares R I, McDonnell M T, Yang L, Yao T K, Szymanski J E S, Neufeind J, Sigmon G E, Lian J, Tucker M G, Wirth B D, Lang M 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 053611
- [24] Canon R F, Roberts J T A, Beals R J 1971 *J. Am. Ceram. Soc.* **54** 105
- [25] Kapoor K, Ahmad A, Lakshminarayana A, Rao G V S H 2007 *J. Nucl. Mater.* **366** 87
- [26] Arayro J, Treglia G, Ribeiro F 2016 *J. Phys. Condens. Matter.* **28** 015006
- [27] Mo K, Miao Y B, Xu R Q, Yao T K, Lian J, Jamison L M, Yacout A M 2020 *J. Nucl. Mater.* **529** 151943
- [28] Desai T G, Millett P C, Wolf D 2008 *Acta Mater.* **56** 4489
- [29] Tian X F, Ge L Q, Yu Y, Wang Y, You Z J, Li L S 2019 *J. Alloys Compd.* **803** 42
- [30] Zhang Y F, Liu X Y, Millett P C, Tonksa M, Andersson D A, Bine B 2012 *J. Nucl. Mater.* **430** 96
- [31] Lunev A V, Kuksin A Y, Starikov S V 2017 *Int. J. Plast.* **89** 85
- [32] Idiri M, Bihan T. L, Heathman S, Rebizant J 2004 *Phys. Rev. B* **70** 014113
- [33] Tian X F, Wang Y, Ge L Q, Dong W J, You Z J, Dinga P P, Yu Y 2019 *Comput. Mater. Sci.* **169** 109124
- [34] Fossati P C M, Brutzel L V, Chartier A 2013 *Phys. Rev. B* **88** 214112
- [35] Malakkal L, Prasad A, Jossou E, Ranasinghe J, Szpunar B, Bichler L, Szpunar J 2019 *J. Alloys Compd.* **798** 507
- [36] Cereceda D, Perlado, J M, Marian J 2012 *Comput. Mater. Sci.* **62** 272
- [37] Meng L J, Jiang J, Wang J L, Ding F 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 720
- [38] Stukowski A 2010 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **18** 015012
- [39] Varshni Y P 1970 *Phys. Rev. B* **2** 3952
- [40] Feng L, Sarah C F, Brent H, Shen J D, Andrew T N 2020 *JOM* **72** 5

# Effects of Th doping on mechanical properties of $U_{1-x}Th_xO_2$ : An atomistic simulation\*

Xin Yong<sup>1)</sup> Bao Hong-Wei<sup>2)</sup> Sun Zhi-Peng<sup>1)</sup> Zhang Ji-Bin<sup>1)</sup>  
Liu Shi-Chao<sup>1)</sup> Guo Zi-Xuan<sup>1)</sup> Wang Hao-Yu<sup>1)</sup>  
Ma Fei<sup>2)†</sup> Li Yuan-Ming<sup>1)‡</sup>

1) (*Science and Technology on Reactor System Design Technology Laboratory, Nuclear Power  
Institute of China, Chengdu 610213, China*)

2) (*State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and  
Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

( Received 30 December 2020; revised manuscript received 31 January 2021 )

## Abstract

Since thorium (Th) owns high conversion ratio in thermal neutron spectrum, high melting temperature, high thermal conductivity and good corrosion resistance in high-temperature water, it can be doped into  $UO_2$  based fuel to initiate the fission reaction, and improve the physical properties of  $UO_2$ . Owing to the challenging experimental conditions and technologies, molecular dynamics (MD) simulations are conducted to investigate the influences of Th doping on the mechanical properties of  $U_{1-x}Th_xO_2$ . The phase transition from initial fluorite structure to the metastable scrutinyite phase when loading along the [001] direction is observed, which accords well with the previous density functional theory calculations. However, if  $U_{1-x}Th_xO_2$  is loaded along the [111] direction, only brittle fracture is observed. It is found that both the elastic modulus and fracture stress decrease linearly with elevating temperature but the fracture strain increases. As the Th concentration increases from 0 to 0.55, the elastic modulus first decreases and then increases; if the Th concentration is larger than 0.1, the fracture stress increases and the fracture strain decreases monotonically. The cracks are nucleated with an angle of  $45^\circ$  to the loading direction, propagate rapidly, and are characteristic of brittle fracture, which accords well with the classical failure criteria and experimental results for brittle materials. By comparison, the uniaxial tensile loading is also performed for polycrystalline  $U_{1-x}Th_xO_2$ . It is found that the elastic modulus and fracture stress decrease as the temperature increases. However, the elastic modulus is not sensitive to the Th concentration and the fracture increases as the Th concentration increases. The brittle intergranular fracture is observed in each of all polycrystalline samples. The obtained physical parameters are useful for designing the fuels in nuclear reactors.

**Keywords:**  $U_{1-x}Th_xO_2$ , molecular dynamics simulation, mechanical properties, fracture

**PACS:** 28.52.Fa, 71.15.Pd, 62.25.-g, 62.20.mm

**DOI:** 10.7498/aps.70.20202239

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U20B2013, 12005213).

† Corresponding author. E-mail: [mafei@mail.xjtu.edu.cn](mailto:mafei@mail.xjtu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [lym\\_nplic@126.com](mailto:lym_nplic@126.com)