

点缺陷对 MOX 燃料热导率的影响

刘洋¹, 瞿志学², 杜爱兵¹

(1. 中国原子能科学研究院 反应堆工程技术研究部, 北京 102413)

(2. 北京工业大学 材料与制造学部 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

摘要: 混合氧化物 (MOX) 燃料的热导率是影响其堆内服役性能的关键参数之一。目前 MOX 燃料热导率随成分的变化多采用实验数据拟合得到的经验公式进行计算, 缺乏系统的理论研究。本研究基于经典声子热传导理论, 通过对 MOX 燃料在不同 Pu 含量和氧金属比 (O/M) 下热导率影响因素的分析, 研究了不同类型点缺陷对其热导率的影响。研究表明, 采用声子传导模型可以较好地预测不同成分 MOX 燃料的热导率。MOX 燃料中离子替代型点缺陷造成的质量差和半径差对热导率的影响权重相对较小, 而 MOX 燃料不同 O/M 比造成的氧空位型点缺陷对热导率的影响权重相对较大。

关键词: 点缺陷; MOX 燃料; 热导率; 氧空位

中图分类号: TL352.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)04-1312-06

核能作为一种新型能源, 是优化能源结构、实现能源结构低碳化的重要手段。然而, 随着核工业的不断发展, 铀燃料资源匮乏以及乏燃料处理困难的问题日益凸显。针对这些问题, 中国选择采取了基于快堆等嬗变技术的核燃料闭式循环策略, 以最大程度地提高核燃料的利用率, 减少放射性核废物的产生量^[1]。

混合氧化物燃料 (mixed oxide fuel, MOX 燃料) 是快堆最重要的候选燃料类型之一^[2]。它通常由乏燃料后处理提取的 PuO₂ 与贫铀 UO₂ 混合制成。通过燃料多次循环, 在充分利用乏燃料中的 PuO₂ 的同时, 有效将贫铀中无法使用的 ²³⁸U 转化为易裂变燃料 ²³⁹Pu, 形成闭式循环。这样不仅能够解决乏燃料处理问题, 还能极大地提高铀燃料的利用率, 使其从热堆中的不足 1% 提高到 60%~70%^[3]。因此, MOX 燃料是核燃料闭式循环的关键环节。

在核燃料的应用过程中, 热导率是影响其使用安全的重要性能。它决定了燃料芯块的内部温度分布, 进而影响其热应力以及辐照肿胀和裂变气体释放^[4]。对于 MOX 燃料来说, 其热导率并不高。过低的热导率会造成芯块内部温度过高, 甚至超过其熔点, 造成燃料熔融, 无法满足燃料设计准则。因此, 必须系统掌握 MOX 燃料的热导率变化规律, 以评估其运行安全性。

经过几十年的研究, 目前关于 MOX 燃料的热导率已经积累了大量的实验数据^[4-11]。基于这些实验数据, 研究

者总结出了不同成分 MOX 燃料的热导率随温度变化规律的关系式。Gibby^[5]测试了 PuO₂ 质量分数分别为 0%、5%、12%、20%、25%、30% 的 MOX 燃料在 100~1200 °C 下的热导率, 认为其热导率 κ 随温度变化遵循如下公式:

$$\kappa = \frac{1}{A + BT} \quad (1)$$

其中, A 、 B 为常数, 可由实测数据拟合得到, T 为绝对温度。Martin^[6]综述了此前的实验数据及经验公式, 在公式中引入高温修正项和氧金属比 (oxygen to metal ratio, O/M) 偏离化学计量的影响, 得到了新的关系式:

$$\kappa = \frac{1}{A + BT} + CT^3 \quad (2)$$

其中, C 为常数, CT^3 为高温修正项, A 的数值受 O/M 的影响。此后, Ronchi 等人^[8]以及 Duriez 等人^[9]修改了高温修正项的形式, 得到了如下的关系式:

$$\kappa = \frac{1}{A + BT} + \frac{C}{T^E} \exp\left(-\frac{D}{T}\right) \quad (3)$$

其中, D 、 E 均为常数, E 在文献[8]为 5/2, 文献[9]为 2。

尽管部分研究者定性解释了相关常数代表的物理意义^[5,8], 但上述关系式从形式到常数数值基本是由实验数据拟合得到的。这些经验公式可以很好地拟合已有数据, 作为相关后续计算的输入参数, 但是很难从物理上解释热导率变化的规律和机制, 更无法预测其他成分 MOX 燃料的热导率变化。Amaya 等人^[4]采用经典热传导理论

收稿日期: 2021-04-04

基金项目: 北京市自然科学基金 (2182007); 北京市属高校高水平教师队伍支持计划青年拔尖人才培养计划 (CIT&TCD201704031)

作者简介: 刘洋, 女, 1994 年生, 硕士生, 中国原子能科学研究院反应堆工程技术研究部, 北京 102413, E-mail: liuyang103@126.com

中的点缺陷模型解释计算了不同钚含量的 MOX 燃料的热导率变化规律,但是最终关系式中的参数仍然由实验数据拟合得到。

因此,本研究基于经典声子热传导理论,通过对不同 Pu 含量和 O/M 条件下 MOX 燃料热导率影响因素分析,以 UO_2 的基本物理参数为输入,计算并研究在中温范围内不同类型点缺陷对其热导率的影响,以期解释 MOX 燃料热导率的变化规律。

1 计算方法及模型

研究表明,在中高温下,MOX 燃料的热传导主要由声子完成^[12]。材料中声子热传导通常可以与理想气体热传导行为相类比,其热导率 κ 可表示为:

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V \bar{v} l \quad (4)$$

其中, C_V 为体积热容,高温下只与声子频率 ω 有关, \bar{v} 为平均声速, l 为声子平均自由程。

对于无缺陷的固体材料,其声子热传导主要归功于声子的 Umklapp 过程。此时的热导率为其本征热导率,对应的声子平均自由程 l_i 可以表示为^[13]:

$$l_i = \frac{\mu \Omega v_i \omega_D}{2\gamma^2 k_B N^{\frac{1}{3}} \omega^2 T} \quad (5)$$

其中, μ 为剪切模量, Ω 为平均原子体积, v_i 为横波速度, ω_D 为德拜频率, γ 为 Gruneisen 常数, k_B 为玻尔兹曼常数, N 为分子内原子数。将式(5)代入式(4),计算可得到本征热导率 κ_i 为:

$$\kappa_i = \frac{3\mu v_i^2}{2\gamma^2 N^{\frac{2}{3}} \omega_D} \cdot \frac{1}{T} \quad (6)$$

式(6)右侧前半部分均为材料基础物理参数或常数,因此,材料的本征热导率通常与 $1/T$ 成正比。

当材料中出现点缺陷时,这些点缺陷会强烈散射声子,导致材料热导率的降低。此时,由点缺陷散射引起的声子平均自由程 l_p 可表示为^[14-16]:

$$l_p = \frac{4\pi v_i^4}{\Omega \Gamma \omega^4} \quad (7)$$

其中, Γ 为点缺陷声子散射强度参数。综合本征声子散射和点缺陷声子散射,材料热导率可以表示为^[14,15,17]:

$$\kappa = \frac{\kappa_i}{uT^{\frac{1}{2}}} \tan^{-1} \left(uT^{\frac{1}{2}} \right) \quad (8)$$

其中, u 为与温度无关的常数,其表达式为:

$$u = \sqrt{\frac{3\pi\mu\Omega\Gamma}{4\gamma^2 k_B N}} \quad (9)$$

点缺陷声子散射强度参数 Γ 涉及点缺陷对材料晶格中局域原子质量、结合力以及弹性应变场的影响,通常

可以表示为^[18]:

$$\Gamma = \sum_i c_i \left\{ \left(\frac{\Delta M_i}{M} \right)^2 + \varepsilon \left(\frac{\Delta R_i}{R} \right)^2 \right\} \quad (10)$$

其中, c_i 为点缺陷浓度, M 、 R 分别为化合物的平均原子量和平均原子半径, ΔM_i 、 ΔR_i 分别为点缺陷原子 i 的原子量、原子半径与 M 、 R 的差值, ε 为应变场系数。

MOX 燃料虽然被称为混合氧化物燃料,但由于 UO_2 与 PuO_2 结构一致、离子半径相近,两者会在制备过程中形成无限固溶体^[10]。通常,MOX 燃料中 PuO_2 含量相对较少,所以,MOX 燃料可以看作是以 UO_2 为基体、以 PuO_2 为掺杂相的替代型固溶体。Pu 离子替代 U 离子位置,形成替代型点缺陷。除此之外,MOX 燃料中还存在欠化学计量造成的氧空位缺陷。而温度造成的热缺陷,如间隙型缺陷或弗伦克尔缺陷,在中低温下浓度极低,通常忽略不计。因此,在计算中可以从 UO_2 开始算起,以其初始热导率为本征热导率 κ_i ,按照替代型和空位型 2 种点缺陷模型进行计算。

然而,对于 UO_2 的热导率,实测数据通常不符合式(6)所表示的 $1/T$ 关系,这可能与实际 UO_2 样品中的结构畸变或其他微观缺陷有关。为了更好地得到 UO_2 的热导率曲线,本研究采用 Carbajo 等人^[10]的综述文章中推荐的完全致密 UO_2 热导率关系式:

$$\kappa_e = 1.158 \left[\frac{100}{7.5408 + 17.692t + 3.6142t^2} + \frac{6400}{t^{\frac{5}{2}}} e^{-\frac{16.55}{t}} \right] \quad (11)$$

其中, κ_e 代表实测热导率数据, $t = T/1000$ 。

因此,式(8)中 κ_i 可用实测数据的推荐式 κ_e 代替,其关系式可改为:

$$\kappa = \frac{\kappa_e}{uT^{\frac{1}{2}}} \tan^{-1} \left(uT^{\frac{1}{2}} \right) \quad (12)$$

在上式计算中, u 值的计算参照式(9)进行。式中涉及的 UO_2 主要物理参数来源于文献[19]。最关键的点缺陷声子散射强度参数 Γ 涉及到不同类型点缺陷,而不同类型点缺陷对材料热导率的影响不同,具体计算方法和模型将在下文详细讨论。

此外,材料样品的气孔也会强烈散射声子,对其热导率产生显著影响。不同文献中 MOX 燃料样品的致密度不同,其热导率数据无法直接进行比较。本研究中采用的对比数据对应的样品致密度为 95%。因此,采用常用的热导率-气孔率校正公式 Maxwell-Eucken 关系式将该样品实测数据 κ_{exp} 外推至完全致密样品数据 κ_0 ^[10]:

$$\kappa_{\text{exp}} = \kappa_0 \cdot \frac{1-p}{1+2p} \quad (13)$$

其中, p 为样品气孔率。

2 不同类型点缺陷的影响分析

2.1 替代型点缺陷的影响

UO₂ 和 PuO₂ 均为萤石结构，两者可形成连续固溶体。掺入的 Pu 离子将替代晶格中 U 离子的位置，形成替代型点缺陷。这类点缺陷对材料晶格的影响主要体现在其掺杂前后的离子质量和半径差。这一差别会散射声子，引起热导率的下降。

对于 MOX 燃料(U_{1-y}Pu_y)O₂，考虑阳离子位置的 2 种离子的相互替代， Γ 可以表示为^[20]：

$$\Gamma = y(1-y) \left\{ \left(\frac{\Delta M}{M_{(U,Pu)}} \right)^2 + \varepsilon \left(\frac{\Delta R}{R_{(U,Pu)}} \right)^2 \right\} \quad (14)$$

其中， y 为掺入 Pu 的含量，其余各项表示如下^[20]：

$$\Delta M = M_{Pu} - M_U \quad (15)$$

$$\Delta R = R'_{Pu} - R'_U \quad (16)$$

$$M_{(U,Pu)} = yM_{Pu} + (1-y)M_U \quad (17)$$

$$R'_{(U,Pu)} = yR'_{Pu} + (1-y)R'_U \quad (18)$$

$$\varepsilon = \frac{2}{9} \left(6.4\gamma \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^2 \quad (19)$$

其中， M_{Pu} 、 M_U 分别为 Pu 和 U 的原子量， R'_{Pu} 、 R'_U 分别为 Pu、U 初始的离子半径， σ 为材料的泊松比。

图 1 为采用上述计算模型计算得到的不同 Pu 含量 MOX 燃料样品热导率数据。为验证计算模型的准确

性，选取 Duriez 等人^[9]报道的实测数据作为对比，其所用样品密度为 95% 理论密度 (theoretical density, TD)。由于温度大于 2000 K 后，MOX 燃料热导率不仅仅受声子影响，本研究基于声子传导得出的模型无法进行计算预测，因此，此处选取的实测数据的上限在约 2000 K。

由图中对比结果可以看出，采用本研究模型计算得到的数据曲线略高于 Duriez 等人^[9]报道的实测数据，这可能是由于计算模型是针对完全致密 (100% TD) 样品的情况，而实测数据对应样品并非完全致密 (95% TD)。因此，采用式(13)对实测数据进行了校正。由结果可以看出，校正后的数据与理论模型计算非常接近，说明 MOX 燃料的热导率在一定温度范围主要受声子传导影响，基于声子传导理论的计算模型在不借助实测数据拟合的情况下，仅以 UO₂ 热导率及 UO₂ 和 PuO₂ 的基本物理参数为输入，就能较好地预测不同 Pu 含量 MOX 燃料的热导率。

为研究 Pu 掺杂造成的替代型点缺陷对热导率的影响规律，将图 1 中计算得到的不同 Pu 含量 MOX 燃料样品热导率曲线以及初始 UO₂ 的曲线进行对比，如图 2 所示。由图中可以看出，随着 Pu 掺杂量的增加，MOX 燃料热导率逐渐下降，只是随着温度的升高，这一下降趋势在不断减小。这可能能够解释 Duriez 等人^[9,10]报道中在 3%~15% 范围内热导率基本不随 Pu 含量变化的现象。

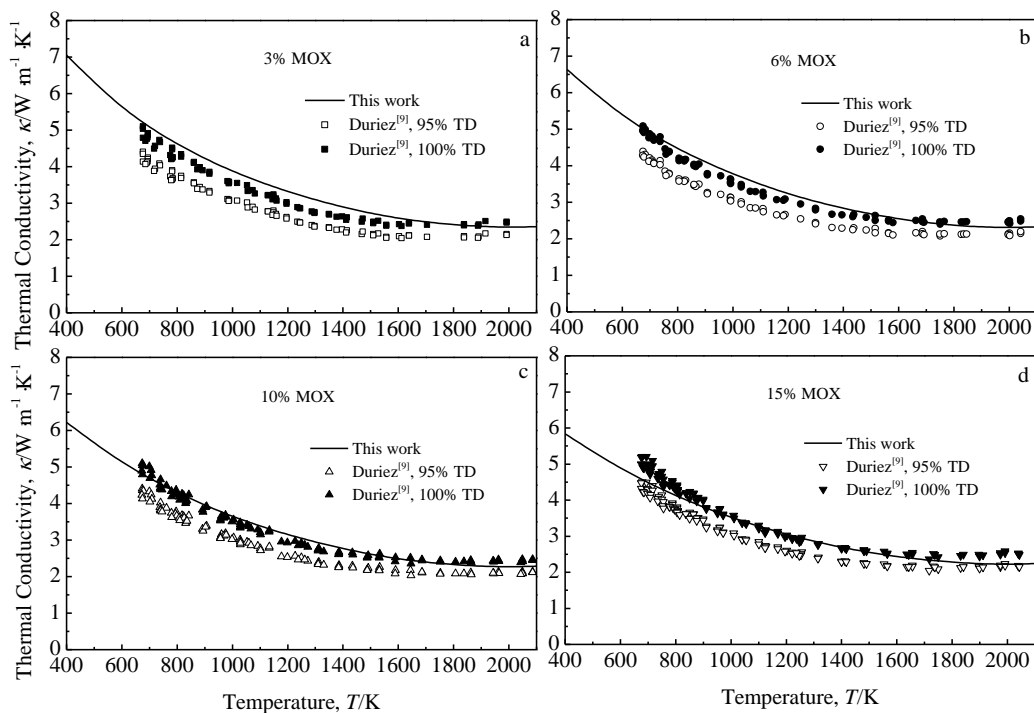


图 1 不同 Pu 含量 MOX 燃料热导率计算及实测数据对比

Fig.1 Comparison of calculated thermal conductivities with experimental data^[9] for the MOX fuel samples with different contents of Pu: (a) 3%, (b) 6%, (c) 10%, and (d) 15%

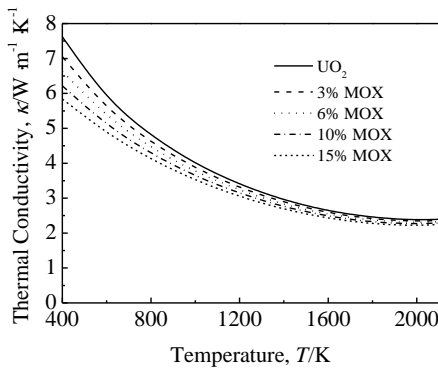


图 2 不同 Pu 含量 MOX 燃料计算热导率随温度的变化

Fig.2 Calculated thermal conductivities as a function of temperature for the MOX fuel samples with different contents of Pu

由图 1 中的对比数据可以看出, Duriez 等人的热导率测试是从 673 K (400 °C) 开始的。在此温度以上, 不同 Pu 含量样品的热导率之间的差别越来越小。而同时测试数据的离散度较高, 高离散度带来的数据误差与随温度逐渐减小的热导率差别使得不同样品之间的数据区分度变差, 导致这一区域数据看起来变化不大。另一方面, 这也说明在 MOX 燃料中单纯的替代型点缺陷对其热导率的影响并不大。

2.2 空位型点缺陷的影响

在 MOX 燃料应用中, 受裂变产物影响, 极易产生

过剩氧原子, 进而产生对包壳有腐蚀作用的其他氧化物。为了限制这一现象发生, MOX 燃料通常采用欠化学计量的方式。欠化学计量的程度通常用氧金属比 O/M 来表示, O/M 略小于 2, 对应的化学式可表示为 $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$, 其中, $x=2-O/M$ 。

由化学式可以看出, 欠化学计量的 MOX 燃料中除了前述的 Pu 替代 U 产生的替代型点缺陷外, 还有氧缺失产生的氧空位型点缺陷。研究发现, 材料晶格中的氧空位会强烈散射声子, 造成材料热导率的显著变化^[15]。因此, 不同 O/M 的 MOX 燃料的热导率也有较大差异, 应进行进一步计算。

对于 O/M≠2 的 MOX 燃料, 其晶格中同时存在 Pu 替代 U 和氧空位 2 种点缺陷, 所以其点缺陷声子散射强度参数 Γ 可分为 2 部分进行计算:

$$\Gamma = \Gamma_{(U, Pu)} + \Gamma_{O-Vac} \quad (20)$$

其中, $\Gamma_{(U, Pu)}$ 可采用式(14)进行计算, 而后半部分 Γ_{O-Vac} 涉及到氧离子的缺失以及由此带来的断键的影响, 可采用如下公式进行计算^[15]:

$$\Gamma_{O-Vac} = \frac{x}{3} \left(-\frac{\Delta M_{O-Vac}}{M} - 2 \right)^2 \quad (21)$$

其中, ΔM_{O-Vac} 为氧离子缺失造成的质量差, 即氧的原子量, 后面“-2”项代表缺失键的势能(每个原子势能的 2 倍), M 为平均原子量。

图 3 为采用上述计算模型计算得到 15% Pu 含量

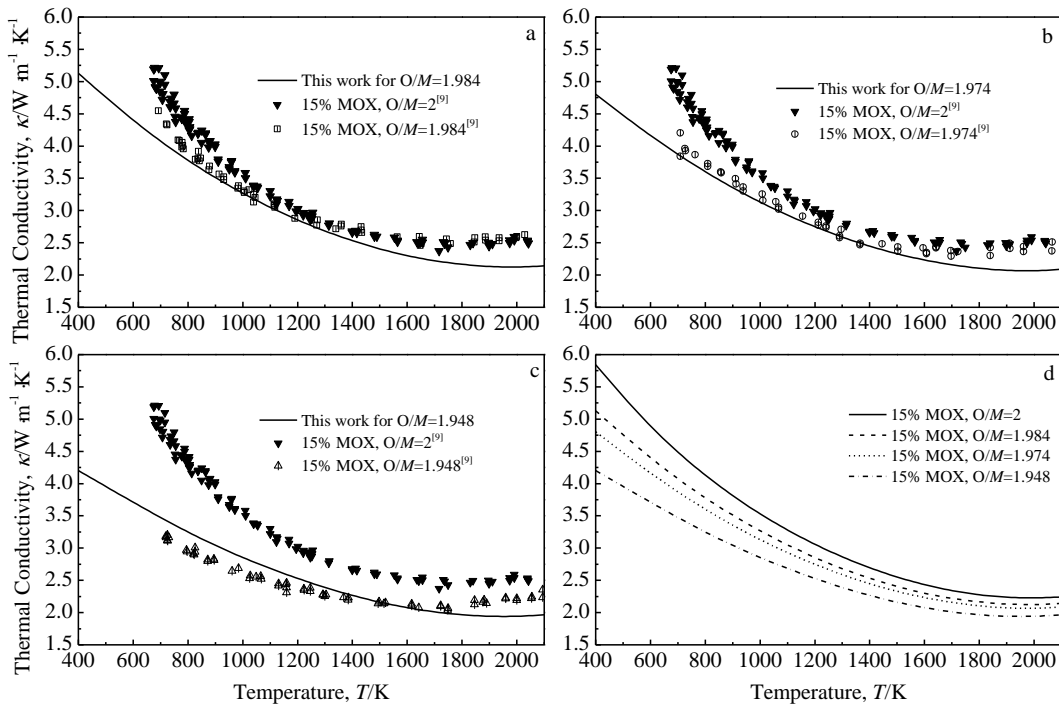


图 3 15% Pu MOX 燃料在不同 O/M 时热导率计算及实测数据对比

Fig.3 Comparison of calculated thermal conductivities with experimental data^[9] for the MOX fuel samples with 15% Pu and O/M=1.984 (a), 1.974 (b), and 1.948 (c); summary comparison (d)

MOX 燃料样品在不同 O/M 时的热导率数据与实测数据的对比图。其中图中实测数据为文献[9]中数据校正至完全致密样品的热导率。化学计量比样品 (O/M=2) 的热导率也标示在图中作为对比。

由图中 3a~3c 可以看出, 计算得到的热导率数据曲线与实测数据较为吻合, 在 1800 K 以上实测数据的翘起可能是热容升高等其他因素造成的偏离。由图 3d 可以看出, 随着 O/M 值的减小, 即氧空位浓度的增加, 样品热导率迅速下降。相较于图 2, 这一下降趋势随温度的收敛趋势较小, 从图 3a~3c 中不同 O/M 样品热导率的差异也可以看出。这说明 O/M 变化对热导率的影响显著高于 Pu 掺杂替代的影响。

2.3 不同点缺陷对热导率的影响权重分析

为了进一步研究不同点缺陷对热导率的影响差异, 本研究对声子传导模型中点缺陷的影响权重进行了分析。根据前述理论分析, 在计算中点缺陷对热导率的影响主要体现在点缺陷声子散射强度参数 Γ , 不同点缺陷的 Γ 通过线性加和进行计算, 如式(20)所示。在 MOX 燃料中, Pu 离子掺杂造成的替代型点缺陷与 O/M 偏差产生的氧空位缺陷对应的 Γ 计算公式分别为式(14)和式(21)。通过对两者计算得到 Γ 的比值进行分析可以确定两者对热导率影响权重大小。

图 4 为本研究在计算文献[9]中 11 组偏离化学计量比成分的热导率时得到的 2 种点缺陷的 Γ 的比值与其成分 x/y 的关系。 x/y 代表着 2 种点缺陷的浓度比值。由图中可以看出, 两者近似成正比例关系, 这说明氧空位型点缺陷的 Γ 在总声子散射强度的占比随其浓度的增加近乎线性增加。

从 2 种点缺陷贡献的 Γ 的比值数据来看, 氧空位型点缺陷对声子的散射明显强于替代型点缺陷。当 x/y 仅

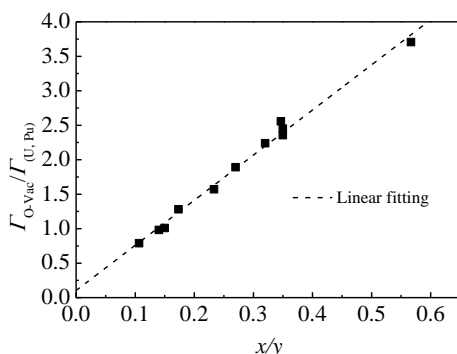


图 4 不同 Pu 含量及 O/M 的 MOX 燃料热导率计算中 2 种点缺陷的声子散射强度参数比值与 x/y 的关系

Fig.4 Ratio of phonon scattering parameters of two kinds of point defects as a function of x/y for the MOX fuel samples with different Pu contents and O/M

为 0.15, 氧空位型点缺陷的 Γ 就已超过替代型点缺陷。这说明在 MOX 燃料的热导率影响因素中, 氧空位型点缺陷对热导率的影响权重显著大于替代型点缺陷对热导率的影响权重, 这与相关研究中实测数据表现出的规律一致。因此, 在 MOX 燃料的制备过程中除了调控其成分外, 还需要精确控制其烧结气氛, 以控制其 O/M, 从而获得相应的热导率。

3 结 论

1) 以 UO_2 和 PuO_2 的基本物理参数为输入, 计算预测了不同成分 MOX 燃料的热导率变化规律。计算结果与实测数据吻合程度较好。

2) 离子替代型点缺陷造成的质量差和半径差对热导率的影响权重相对较小, 而 MOX 燃料不同 O/M 比造成的氧空位型点缺陷对热导率的影响权重相对较大。

参考文献 References

[1] Zhang Donghui(张东辉), Qiao Pengrui(乔鹏瑞), Yang Yong(杨勇) et al. *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2019, 53(10): 1816

[2] Crawford D C, Porter D L, Hayes S L. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 371(1-3): 202

[3] Xu Mi(徐 钰). *China Nuclear Power*(中国核电)[J], 2012, 5(2): 98

[4] Amaya M, Nakamura J, Nagase F et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 414(2): 303

[5] Gibby R L. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1971, 38(2): 163

[6] Martin D G. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1982, 110(1): 73

[7] Philipponneau Y. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1992, 188: 194

[8] Ronchi C, Sheindlin M, Musella M et al. *Journal of Applied Physics*[J], 1999, 85(2): 776

[9] Duriez C, Alessandri J P, Gervais T et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 277(2-3): 143

[10] Carbajo J J, Yoder G L, Popov S G et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2001, 299(3): 181

[11] Rao P R V, Anthonysamy S, Krishnaiah M V et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 348(3): 329

[12] Njifon I C, Torres E. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 537: 152 158

[13] Wu J, Padture N P, Klemens P G et al. *Journal of Materials Research*[J], 2002, 17: 3193

[14] Klemens P G. *Physical Review*[J], 1960, 119(2): 507

[15] Klemens P G. *Physica B: Condensed Matter*[J], 1999, 263-264: 102

- [16] Zheng Y P, Zou M C, Zhang W Y *et al.* *Journal of Advanced Ceramics*[J], 2021, 10(2): 377
- [17] Zhong Xiaoyu(种晓宇), Wang Jun(汪 俊), Jiang Yehua(蒋业华) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(4): 1179
- [18] Abeles B. *Physical Review*[J], 1963, 131(5): 1906
- [19] Kato M, Matsumoto T. *Thermal and Mechanical Properties of UO_2 and PuO_2* , NEA/NSC/R(2015)2[R]. Paris: Nuclear Energy Agency of the OECD (NEA), 2015
- [20] Wan C L, Pan W, Xu Q *et al.* *Physical Review B*[J], 2006, 74(14): 144 109

Effect of Point Defects on Thermal Conductivity of MOX Fuels

Liu Yang¹, Qu Zhixue², Du Aibing¹

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

(2. Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Education Ministry of China, Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract: Thermal conductivity of MOX fuel is one of the key parameters to influence its service performance in reactor. However, the thermal conductivity variation of MOX fuels with composition is usually determined by the empirical formula obtained from the experimental data, and few investigations have been conducted on a theoretical basis. In this study, the effect of various point defects on the thermal conductivity of MOX fuel was investigated by analyzing the influence factors of thermal conductivity for MOX samples with different Pu content and O/M in light of the classical phonon conduction theory. The results show that the phonon conduction models can be used to predict the thermal conductivity of MOX fuels with different compositions. The oxygen vacancies induced by hypo-stoichiometry in MOX fuel predominate in determining the thermal conductivity, rather than the substituted ions point defects with small mass and radius difference.

Key words: point defects; MOX fuels; thermal conductivity; oxygen vacancies

Corresponding author: Qu Zhixue, Ph. D., Associate Professor, Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Education Ministry of China, Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392755, E-mail: quzhixue@bjut.edu.cn