

세라믹핵연료의 비열 특성

A Review of the Specific Heat on Ceramic Fuel

대전광역시 유성구 덕진동 150

강권호, 송기찬, 박창제, 류호진, 정인하, 박주환, 이영우, 나상호, 김시형, 문제선, 이철용,
양명승, 김형수, 문홍수,

요 약

UO₂ 핵연료, (U, Pu)O₂ 및 모의 사용후핵연료의 비열과 엔탈피에 관한 자료들을 분석하여 최적의 모델을 제시하였다. UO₂의 비열에 관한 기구들도 분석하여 제시하였다.

Abstract

Published experimental data relating to the specific heat and enthalpy of UO₂, UO_{2+x}, mixed (U, Pu) oxides and simulated spent fuel are reviewed and the best models represented the specific heats of these materials are recommended. The mechanism on the specific heat of UO₂ fuel is reviewed and analyzed.

1. 서 론

최근의 핵연료 연구는 초고연소도, 고성능핵연료로 발전해가고 있으며, 이런 핵연료는 고온에서 장기간 PCMI와 핵분열 기체에 의한 stress를 받는다. 따라서 핵연료를 실용화하기 전에 물성 특성, 조사거동 및 노내 건전성 검증 등의 성능평가가 필수적이며, 실험적 방법 및 해석적 방법을 이용하여 이를 확인하게 된다. 핵연료 성능평가 코드를 이용하여 핵연료의 성능을 해석적으로 평가하기 위해서는 열물성에 관한 입력자료 및 모델이 필요하므로, 핵연료 개발에는 핵연료의 열물성 연구가 필수적으로 수반되어야 한다.

또한 사용후핵연료의 자원 재활용을 위한 건식 재가공 연구 등에도 열물성 데이터가 필요하며, 사용후핵연료의 중간저장을 위한 저장용기설계 및 영구처분을 위한 처분장 설계 등에도 열물성은 필수적인 자료이다.

핵연료의 비열은 열팽창, 열전도도와 함께 가장 중요한 물성으로, 원자력분야에서 비열 측정은 원자로에서 조사된 후 재료의 특성과약에 있어서 중요하다. 조사에 따라 격자결함의 소멸이나 형태변화에 의한 발열로 조사후 재료의 승온에 따라 축적에너지의 방출로 인하여 외견상 비열 이상거동이 관찰된다. 실제 원자로의 감속재로 사용되는 흑연에서는 약 670 K이하에서는 조사에 의해 격자결함이 축적되기 때문에 적당한 기간마다 열처리를 행하여 축적에너지를 방출할 필요성이 있다. 또한 비열은 열확산도로 부터 열전도도를

구할 때 밀도와 함께 필요한 자료이다.

본 연구에서는 UO_2 , MOX, Spent PWR Fuel 등과 같은 우라늄 산화물 핵연료의 비열에 관한 자료를 자료를 종합 분석하여 가장 적합한 모델을 제시하였다.

2. 재료의 비열 특성

2.1 비열의 정의

비열은 외부로부터 열을 흡수하여 보유할 수 있는 능력을 나타내는 물성이다. 시스템의 질량과 무관한 intensive property로 비열을 나타내면 다음과 같다.

$$c = \frac{C}{m} = \frac{dq}{dT} \quad (1)$$

여기서 소문자 c 는 시스템의 단위 질량(또는 몰)을 단위온도 상승시키는데 필요한 열량으로 specific heat 또는 specific heat capacity라고 하며, J/kg-K 또는 J/mol-K 단위를 쓴다. 비열을 측정하는 방법은 일정 압력 상태에서 또는 일정 부피 상태에서 측정하는 두 가지 방법이 있으며, C_p 또는 C_v 로 나타낸다.

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v \quad (2)$$

여기서 $dQ = dU + PdV = dU$ ($P=const$), dH ($V=const$) 이므로 비열은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \quad C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v \quad (3)$$

일정압력에서 dT 의 온도를 상승시키는데 필요한 열은 내부에너지 상승과 외부 압력에 대응하는 부피팽창에 의한 일 만큼 필요하다. 그러나 정적비열은 외부로의 일이 없기 때문에 같은 온도를 상승시키는데 상대적으로 적은 열이 필요하다. 따라서 C_p 는 C_v 보다 항상 크다. 따라서 측정된 비열에서 정압비열과 정적비열의 차, $C_p - C_v$ 를 종종 팽창 비열 (dilation contribution)이라고 하며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_p - C_v = \frac{V_m \beta^2 T}{K_T} \quad (4)$$

여기서 V_m 은 몰 부피, $\beta = V^{-1} (\partial V / \partial T)_p$ 는 부피팽창계수, $K_T = -V^{-1} (\partial V / \partial P)_T$ 는 등온 압축율을 나타낸다.

2.2. 비열의 발달

비열에 대한 연구는 꽤 오래전부터 시작되었다. 1819년 Dulong과 Petit는 실온 근처에서 13개 고체 재료의 비열을 측정하여 일정압력에서 단위 질량당 비열 (J/g-K)과 원자량 (g/mol)의 곱은 항상 24.94 J/mole-K로 일정한 것을 발견하였다. 이는 “원자당 비열은 다른 원소들에 대해 서로 같은 값을 갖는다”라는 Dulong-Petit [1]법칙이다. 원자당 열용량을 가끔 원자열이라고 부른다. 고전 물리학에서보면, 고체를 이루는 개개 원자들의 평균 진동 에너지는 에너지 균등 분배원리에 의해서 3kT가 되며, N개의 원자로 된 고체의 경우 전체 진동 에너지는 3NkT가 된다. 이 진동 에너지는 몰 내부 에너지에 다음과 같은 기여한다.

$$U_m = 3N_A k_B T = 3RT \quad (5)$$

여기서 N_A 는 Avogadro 수, k_B 는 Boltzmann 수, R 은 기체상수를 나타낸다. 위 식으로부터 정압비열을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$C_{v,m} = \partial U_m / \partial T = 3R \quad (6)$$

이 결과는 Dulong & Petit가 실험적으로 제안하였으므로 Dulong & Petit 법칙이라 부르며, $3R = 5.9616 \text{ cal/mol-K} = 24.9432 \text{ J/mol-K}$ 값을 Dulong & Petit 값이라고 한다. Dulong & Petit 법칙은 1840-1860년 사이에 화합물에 대해서 몇몇 과학자의 연구를 통해 입증되었으며, 화합물의 비열은 구성 원소들의 비열의 합이라는 Kopp-Neumann 법칙이 발견되었다.

이후 수십 년간 과학 기술의 발달로 낮은 온도에서 열용량에 관한 실험적 연구가 이루어졌다. 일반적으로 온도가 감소함에 따라 Dulong & Petit의 법칙이 심하게 벗어난다는 것을 알게 되었다. 모든 금속의 몰 열용량은 낮은 온도에서 3R보다 작으며 T가 0 K에 가까워짐에 따라 영으로 접근한다는 것을 알게 되었다. 이로 인해 고체 내에서 원자의 동적 거동에 관한 실험적, 이론적 연구를 수행하기 시작하였다.

2.3. Lattice Specific Heat

Lattice dynamics의 기본은 원자가 평형위치에서 조화 진동자의 운동처럼 중첩이 적용되는 조화 열진동 (harmonic thermal vibration)을 한다는 가정이다.

1907년 Einstein은 Planck의 가정을 기초로 처음으로 고체의 운동 모델을 수식화 하였다. 각 원자들이 모두 단일 진동수 ω 를 가지고 그 평형점 주위에서 서로 간섭 받지 않고 선형 조화 진동을 한다고 가정하였다. 그리하여 어떤 진동자이든 그 에너지가 $N\hbar\omega$ 가 된다고 주장하였다. 그는 금속의 몰 진동 에너지를 계산하여 3RT 대신에 다음과 같은 결과를 얻었다.

$$U = 3N\bar{E} = \frac{3N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (7)$$

여기서 N은 몰수, E는 평균에너지, h는 ω 는 , k_B 는 Boltzmann 상수를 나타낸다. 위 식을 미분하여 비열을 구할 수 있다.

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3Nk_B (\hbar \omega / K_B T)^2 e^{\hbar \omega / k_B T}}{(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)^2} \quad (8)$$

여기서 $\hbar \omega / K_B$ 를 Einstein temp.라고 한다.

만약 온도가 낮아 $k_B T \gg \hbar \omega$ (the high-temp. limit) 이면, 비열은

$$C_v = \frac{\partial u}{\partial T} = 3N_B = 3R \quad (\text{the Dulong and Petit law}) \quad (9)$$

따라서 온도가 높을 경우 비열은 Dulong and Petit 값과 일치한다.

그러나 만약 온도가 낮을 경우 $e^{\hbar \omega / k_B T} \gg 1$ (low-temp. limit) 이면, 내부에너지와 비열은 다음과 같다.

$$C_v = 3Nk_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \exp \left(- \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \quad (10)$$

온도가 0 K에 가까워짐에 따라 비열 값도 0에 가까워진다.

Einstein 식은 낮은 온도에서 비열이 내려가는 것을 잘 설명해 준다. Plank의 이론에서처럼 낮은 온도에서는 소수의 진동자들만이 진동을 하기에 충분한 에너지를 가지며, 높은 온도에서는 모든 진동자들이 들뜰수 있을 정도의 충분한 에너지가 이용 가능해지기 때문에 이러한 Einstein 이론이 성공한 것이다. 즉, 높은 온도에서는 3N개의 진동자들이 모두 열용량에 기여 하여 비열의 고전적인 값에 접근하게 되는 것이다. 그러나 낮은 온도에서 측정치 보다 너무 작은 값으로 나와 실험 치와는 약간 다르게 나타났다.

낮은 온도에서 Einstein 모델의 모순을 보완하기 위해 Debye 모델이 나왔다. Einstein은 각 원자들이 모두 단일 진동수 ν 를 가지고 그 평형점 주위에서 서로 독립적인 선형 조화 진동을 한다고 가정하였다. 그러나 Debye는 실제로 원자간 상호작용을 고려하여 격자진동이 음파와 같은 특성이라고 가정하였다.

Debye가 제시한 열에너지는 다음과 같다.

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{w_p} dw \frac{w^3}{e^{\hbar w/\tau} - 1} = \frac{3V k_B^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{x_p} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (11)$$

여기서 $x_p \equiv \hbar w_D / k_B T \equiv \theta / T$, θ 는 Debye temperature를 나타내며 다음과 같다.

$$\theta = \frac{\hbar v}{k_B} \cdot \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_p} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (12)$$

$$C_v = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_p} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (13)$$

여기서 N 은 원자의 수, $x_D = \theta/T$ 를 나타낸다.
저온의 영역에서

$$T \ll \theta \quad U \cong 3\pi^4 Nk_B T^4 / 5\theta^3 \quad (14)$$

$$C_V \cong \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \cong 234Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \quad (15)$$

위 식이 Debye의 T^3 법칙을 나타내는 것으로, 저온에서 비열은 온도의 3승에 비례한다. Debye 온도는 온도감소에 따라 비열이 $3R$ 에서 급격히 줄어들기 시작하는 온도를 나타낸다.

온도가 높아짐에 따라 비열 값이 Dulong & Petit 값보다 커지게 된다. 이는 고체 원자가 온도 증가에 따라 비 조화진동을 하기 때문이다. 총 격자 비열값과 측정값과의 차이는 전도전자 (conduction electron)에 의한 것으로 해석되고 있다. 온도가 더 올라 녹는점까지 증가하면 비열은 비 이상적인 증가를 보인다. 이는 고체의 비조화운동과 녹는점 부근에서 발생하는 vacancy 때문으로 해석된다. 고체에서 vacancy의 농도는 온도에 따라 다음과 같이 증가한다.

$$n_v = A \exp[-E_f/k_B T]$$

여기서 E_f 는 vacancy 형성 에너지, $A = \exp[S_f/k_B]$ 를 나타낸다. Vacancy 형성에 따른 내부 에너지 증가는 $n_v V_A E_f$ 이며 이에 따른 비열은 다음과 같다.

$$C_{vac} = \frac{d}{dT}(n_v N_A E_f) = R(E_f/k_B T)^2 n_v \quad (16)$$

이외에도 전도 전자에 의한 비열, 자기에 의한 비열 등이 있다.

3. 산화물 핵연료의 비열

앞에서 살펴본바와 같이 재료의 비열은 Dulong & Petit 법칙에 따라 $3R$ 값을 갖는다. 그러나 저온과 고온에서는 다른 값을 나타낸다. 온도가 감소함에 따라 Debye의 T^3 법칙에 따라 온도의 3승에 비례한다. 이는 Plank의 이론에서처럼 낮은 온도에서는 소수의 격자 진동자들만이 진동을 하기에 충분한 에너지를 가지기 때문이다. 고온에서는 Dulong & Petit 값보다 더 커지게 된다. 이는 비조화진동, 전도전자, defect 등의 영향 때문에 일어난다. 일반적으로 정압비열은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_p = (C_p - C_v) + C_l + C_e + C_M + C' \quad (17)$$

여기서 $(C_p - C_v)$ 는 팽창 비열, C_l 는 격자진동 비열, C_e 는 전도전자 비열, C_M 은 자기 비열, C' 는 vacancy와 order-disorder transformation에 의한 비열을 나타낸다. UO_2 는 일

반 산화물과는 달리 고온에서 전자 전도성을 갖으며, CaF₂구조와 같이 λ transition이 약 0.8T_m에서 발생한다. 이 때문에 비열의 기구도 달라진다. 산화물핵연료의 비열에 관한 연구는 많은 실험적 연구[2-11, 13, 15, 22, 24-36, 42]와 review 및 해석적 연구 [12, 14, 16-21, 23, 37-41, 43]가 수행되어졌다. UO₂ [2-7, 9-12, 16-21, 23, 25, 32, 34, 35-43], PuO₂ [8, 22, 23], 혼합핵연료 [7, 13-15, 37-41], SIMFUEL을 비롯하여 불순물이 함유된 UO₂ [24-33, 42], non-stoichiometric 혼합핵연료[2, 7, 11, 13-15, 31, 43] 및 조사된 핵연료 [42]의 비열들이 연구되었다.

3.1. 비열 기구

Kerrisk and Clifton[12]는 기존에 발표된 자료들을 분석하여 UO₂의 비열 곡선에서 나타나는 특성을 비열이 급격히 상승하는 1400 K를 기준으로 그 이하와 이상의 온도로 나누어 설명하였다. 급격한 상승전의 비열은 $C_p = C_v + C_d$ 로서 여기서 C_v 는 정압비열, C_d 는 팽창 비열로 $\alpha^2 VT/\eta$ 로 나타내었다. 여기서 $\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_p$, $\eta = -1/V((\partial V/\partial P)_T)$ 이다. 1400 K 이상의 온도에서 비열의 급격한 상승은 UO₂ 격자의 결합으로 해석하였다. 결합형성에 위한 과잉비열(excess heat capacity)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_D = \frac{A}{T^2} \exp(-E_D/RT) \quad (18)$$

여기서 E_D 는 결합형성에너지를 나타낸다.

따라서 UO₂의 총 비열은 위 식들을 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_p(T) = \frac{K_1 \theta^2 \exp(\theta/T)}{T^2 [\exp(\theta/T) - 1]^2} + 2K_2 T + \frac{K_3 E_D}{RT^2} \exp(-E_D/RT) \quad (19)$$

여기서 θ 는 Eistein temp. K_1, K_2, K_3 는 상수를 나타낸다.

Kerrisk and Clifton은 UO₂에 대해, Gibby 등[14]은 UO₂-(20-25)wt% PuO₂에 대해 위 식의 상수와 결합 형성 에너지를 다음과 같이 구하였다.

Table 1. Constants in Eqs (18) and (19)

Constant	Units	UO ₂ [12]	UO ₂ -(20-25)wt% PuO ₂ [14]
θ	K	535.285	539
E_D	kcal/mole	37.6946	40.1
K_1	cal/mole-K	19.1450	19.53
K_2	cal/mole-K	7.84733×10^{-4}	9.25×10^{-4}
K_3	cal/mole-K	5.64373×10^6	6.02×10^6

Browning[20]은 비열의 기구에 따라 다음과 같이 나누어 설명하였다.

$$C_p = C_{ph} + C_{anh} + C_{sch} + C_d + C_{ex} \quad (20)$$

여기서 C_{ph} 는 격자진동 비열, C_{anh} 는 격자 비조화 진동 비열, C_{sch} 는 Schottky 결함 비열, C_d 는 팽창비열, C_{ex} 은 과잉비열을 나타낸다. 그림 1은 Browning이 제안한 각 비열기구를 온도에 따라 나타낸 것이다. 비열에 미치는 기구 중 격자진동에 의한 비열이 가장 크게 나타났으며 비조화 진동 비열이 가장 작게 나타났다.

Hyland and Stoneham[21]은 C_{anh} 와 C_d 를 다음의 식으로 나타내었다.

$$C_{anh} = 2B^2kRT/K^3 \approx 1.3 \times 10^{-5} C_{ph}T \text{ cal/mol-K} \quad (21)$$

$$C_d = \alpha^2 TV/\beta = 1.09 \times 10^{-5} T^{1.65} \text{ cal/mol-K} \quad (22)$$

여기서 $K = 7.15 \times 10^{-2} \text{ erg/\AA}$, $B = -10.8 \times 10^{-12} \text{ erg/\AA}$ 를 나타낸다.

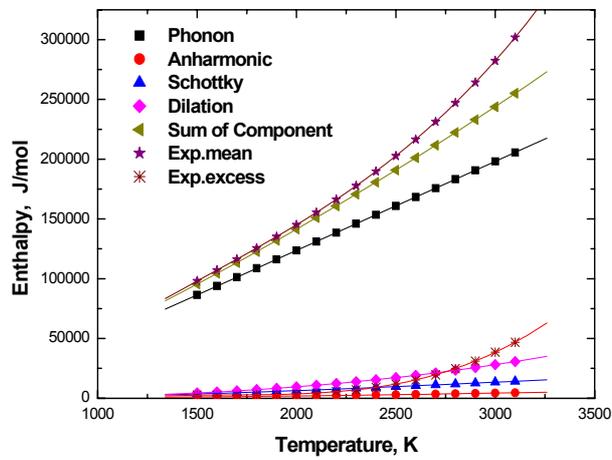


Fig. 1. Components contribution to the enthalpy of UO_2 as a function of temperature.

격자진동, 비 조화진동, Schottky 결함, 팽창 비열 등에 의해 설명되지 못하는 부분이 과잉비열이다. 1500 K에서는 약 0.6 kcal/mol-K의 과잉에너지가 존재한다. 1500 K 이상에서 온도에 따른 과잉엔탈피는 다음과 같다.

$$\Delta H_{ex} = A + Be^{-C/RT} \quad (23)$$

여기서 $A = 572.3 \text{ cal/mol}$, $B = 6.44 \times 10^6 \text{ cal/mol}$, $C = 3.946 \times 10^4 \text{ cal/mol}$ 이다.

최근에 Ronchi and Hyland [35]는 온도에 따른 비열의 변화를 4개의 영역으로 나누어 설명하였다.

- i) $RT-1000 \text{ K}$: 격자의 조화진동이 비열의 주 원인으로 작용되는 구간
- ii) $1000 - 1500 \text{ K}$: 격자의 비조화 진동이 영향을 미치는 구간
- iii) $1500 - 2670 \text{ K}$: 격자와 전자 전도가 비열에 영향을 미치는 구간
- iv) $2670 - T_m$: Schottky 결함이 주 원인인 구간

1) RT - 1000 K

이 영역에서 비열의 증가는 Debye model로 설명되는 harmonic lattice vibration에 의해 지배된다. Debye 온도가 600 K 이하이므로 1000 K 이상의 온도에서는 Debye 함수는 1이 된다. 이외에 이 온도영역에서 비열을 증가시키는 것으로는 U^{+4} 에서 여기된 전자의 영향이다. 저온에서 온도에 비례하나, 고온에서 U^{+4} 의 농도는 U^{+3} 과 U^{+5} 에 반비례하여 감소하여 온도와 무관하게 된다.

2) 1000 - 1500 K

이 온도구간에서 비열은 온도에 따라 약간 증가한다. 이는 lattice의 anharmonic vibration 때문이다. 비슷한 기계적 물성을 나타내는 다른 화합물의 경우 더 고온에서 측정된 결과는 이 온도 구간의 비열 기울기를 extrapolation 함으로서 구할 수 있었다.

3) 1500 - T_t (2670 K)

이 온도구간에서 UO_2 는 다른 fluoride 구조와 달리 비열이 급격히 상승하는 것으로 나타났다. 이는 격자와 전자 결합의 형성 때문으로 해석된다. $0.8 T_m$ 의 온도에서 측정된 비열의 peak는 λ -transition 으로 다른 fluoride 구조에서 관찰된 것과 유사하다. 이 transition은 좀더 잘 움직이는 원소의 결합형성과 이로 인해 T_t 에서 Frenkel 쌍의 급격한 증가가 유발되는 과정 때문에 발생하는 것으로 해석된다. transition 온도 구간에서 산소의 결합이 급격히 증가하며, 전기 전도도 역시 급격히 증가하는 것으로 나타났다.

McInnes and Catlow[16,17]는 UO_2 와 같은 fluoride 구조를 갖는 CaF_2 , $SrCl_2$, K_2S , ThO_2 및 PuO_2 의 비열을 비교 분석하여 UO_2 비열의 변칙적인 증가 원인을 해석하였다. 일반적으로 fluoride 구조를 갖는 재료의 비열 증가는 anion Frenkel defect 때문으로 알려져 있다. 그러나 UO_2 는 이런 재료와는 달리 녹는점 근처에서 높은 전기전도도를 갖는 반도체이므로 valence band에서 conduction band로의 이동되는 전자가 열에너지를 흡수한다. valence- conduction band의 전자이동에너지는 2 eV이고 defect 형성에너지는 5 eV로서 전자의 이동이 비열의 급격한 상승에 더 큰 영향을 미치는 것으로 해석하였다. electron charge transfer reaction이 UO_2 의 과잉비열에 주도적인 영향을 미친다. 더 고온에서는 Frenkel defect가 중요한 영향을 미치며 다른 fluoride 구조의 재료와 비교할 때 전자이동에 기인한 비열에 중첩되어 녹는점의 수백도 이내에서 peak가 발생한다.

Harding 등[18, 19]은 1500 K 이상에서 비열의 급등을 규명하기 위해 비열에 미치는 UO_2 내의 defect 영향을 계산하였다. 그들은 small polaron model을 이용하여 평형상태에서 electron과 hole의 농도는 각각 1.65%이며, 전체의 결합농도 3.3%를 구하였다. 그들은 Frenkel defect에 대해서는 2000~3000 K의 온도에서 결합형성에너지는 5.1 eV이며 결합농도는 lattice 당 약 10^{-4} 개의 defect를 구하였다. 이를 토대로 그들은 electron disorder가 ionic defect 보다 더 큰 영향을 주는 것으로 주장하였다.

4) T_t - T_m

이 온도구간에서는 비열이 다시 급격히 떨어지고 결합 농도는 역시 급격히 떨어진다. Schottky 결합 때문에 비열은 온도에 따라 약간 증가한다.

Ronchi 등[36]은 λ -transition 이후에도 small polaron의 형성, anharmonic vibration, Schottky-trios 등에 의해 비열 값이 계속 증가하는 것을 확인하였다.

3.2. 모델식

초기 UO_2 의 비열에 관한 연구는 대부분 calorimeter를 이용하여 엔탈피를 구하고 엔탈피를 온도의 함수로 표현한 뒤 이를 미분하여 비열을 구하였다. 이는 엔탈피를 표현하는 식에 따라 이를 미분하여 구하는 비열은 큰 차이가 발생한다. 1981년 Fink [37]는 그동안 발표된 많은 UO_2 의 비열에 관한 자료를 분석하여 λ -transition (2670 K) 이후의 엔탈피를 온도의 1차식으로 표현하였고 이를 미분한 결과 2670 K 이상에서 녹는점까지의 비열은 일정하다고 발표하였다. 그러나 Ronchi 등 [36]은 새로 개발한 laser flash 장치를 이용하여 고온에서 정확한 비열을 측정하였다. 그들은 2670 K 이상의 온도에서도 small polaron의 형성, 비조화진동 및 Schottky-trios 등에 의해 비열은 계속 상승한다고 발표하였다. 이처럼 엔탈피를 표현하는 식에 따라 비열 값이 큰 차이를 보이기 때문에 엔탈피를 가장 잘 나타낼 수 있는 식들이 제안되었다. 실험데이터를 온도의 함수로 나타내는 가장 일반적인 방법이 다항식을 이용하는 것이다. 이는 표현이 쉽고, 다른 열역학적 물성을 구하기 위한 미/적분 등이 용이하기 때문에 또한 코드에서도 사용이 용이하기 때문에 가장 널리 이용되는 방법이다.

Fink 등[37, 38]은 2670 K 이상의 온도에서 UO_2 의 엔탈피를 1차식으로 나타내었다. 초기 엔탈피와 비열의 연구[3, 4, 6, 11, 15]에서 다항식을 이용하여 엔탈피와 비열을 나타내었다.

Moore와 Kelly[2]는 그들이 측정한 UO_2 의 엔탈피 데이터를 Maier and Kelley [44]가 제시한 다음의 식을 이용하여 나타내었다.

$$H_T - H_{298.15} = A + BT + CT^2 + DT^{-1} \quad (24)$$

$$C_p = B + 2CT - DT^{-2} \quad (25)$$

그 이후 많은 연구원들이 [8-10, 13, 22, 24, 27, 29, 37-39, 42, 43] Maier and Kelley가 제시한 식을 이용하여 실험데이터를 나타내었다.

Hein 등[5, 6]은 다음과 같은 식을 이용하여 그들의 실험데이터를 나타내었다.

$$H_T - H_{298} = A + BT + CT^2 + DX/(1+X) \quad (26)$$

여기서 $x = \exp(E-D/RT)$, A, B, C, D, E 는 상수 $R=1.987 \text{ cal/mole K}$ 를 나타낸다.

그러나 Browning[21]은 1981년 이전에 발표된 엔탈피의 실험 데이터를 (i) 298~1500 K, (ii) 1500 K~2500 K 및 (iii) 2500~3120 K의 세 온도 영역으로 나누어 분석하였다. 2500 K 이하의 온도영역에서는 Type I, II, III의 수식이 거의 같은 값을 나타내고 있으나 그 이상은 온도영역에서 비열을 급격한 상승을 정확히 표현하지 못하기 때문에 지수함수의 형태를 제안하였다. 또한 298 K에서의 비열 값을 경계 조건으로 고려했는지에 따라 많은 차이를 보이는 것으로 발표했다. 그는 UO_2 의 경계 조건으로 $C_p(298)=15.2 \text{ (cal/mol-K)}$ 와 $C_p(1500)=21.4 \text{ (cal/mol-K)}$ 의 값도 확인하였다.

Carbajo 등[40,41], Fink [37-39], Matzke 등[33]과 Gibby 등[14]은 Kerrisk와 Clifton [12]가 제안한 식을 비열과 엔탈피 식을 이용하고 있다. 그들은 기존에 발표된 자료들을 분석하여 UO_2 의 비열 기구에 따라 1400 K 이전과 이후를 나누어 해석하였다. 즉, 정압비열, 팽창비열, 결합 비열 등에 따라 각 기구에 맞는 이론적인 식을 제시하였다. 그들이 제

시한 비열 식은 다음과 같다.

$$C_p(T) = \frac{K_1 \theta^2 \exp(\theta/T)}{T^2 [\exp(\theta/T) - 1]^2} + 2K_2 T + \frac{K_3 E_D}{RT^2} \exp(-E_D/RT) \quad (27)$$

여기서 θ 는 Eistein temp. K_1, K_2, K_3 는 상수를 나타낸다.

Fink [37-39]는 Kerrisk and Clifton가 제시한 식과 Maier and Kelley가 제시한 식을 이용하여 비열과 엔탈피를 나타내었다. 그는 두 종류의 식에 의해 나타낸 비열과 엔탈피 데이터는 각각 1%, 0.5% 이내에서 일치한다고 발표하였다.

3.3. O/M

UO_{2+x} 의 엔탈피와 비열은 x 가 증가할수록 높게 나타난다.[2, 11, 33, 43] 모의 핵연료의 경우 UO_{2+x} 와 같이 x 가 증가할수록 높게 나타났으며, 연소도가 증가할수록 x 의 영향이 크게 나타났다.[31, 33] UO_{2-x} 의 자료는 거의 없어 확실히 규명할 수가 없다. 그러나 혼합 핵연료에서 $(U, Pu)O_{2-x}$ 의 경우 x 가 클수록 엔탈피와 비열은 감소하는 것으로 나타났으나 그 차이는 작다.[7, 13-15]

3.4. 혼합핵연료, SIMFUEL과 불순물 함유 UO_2

일반적으로 혼합핵연료의 경우 UO_2 보다 엔탈피와 비열이 높은 것으로 나타났다[7].

$U+Pu$ 의 혼합 핵연료의 엔탈피와 비열이 크게 나타난 것은 PuO_2 가 UO_2 보다 엔탈피는 5~20%, 비열의 경우 10~40% 정도 크기 때문이다. 또한 stoichiometry의 엔탈피가 hypostoichiometry의 엔탈피보다 높게 나타났다.

$(U_{1-y}Pu_y)O_2$ MOX 핵연료의 경우 UO_2 와 PuO_2 가 이상적인 고용체를 형성하는 것으로 간주하여 Neumann-Kopp 법칙에 따라 다음과 같이 나타낼 수 있다 [23, 40, 41].

$$[H(\tau)-H(298)]_{U_{1-y}Pu_yO_2} = (1 - y)H(UO_2) + yH(PuO_2) \quad (28)$$

$$C_p(U_{1-y}Pu_yO_2) = (1 - y)C_p(UO_2) + yC_p(PuO_2) \quad (29)$$

여기서 y 는 PuO_2 의 몰분율을 나타내며, $H(UO_2), C_p(UO_2)$ 는 각각 온도에 따른 UO_2 의 엔탈피와 비열, $H(PuO_2), C_p(PuO_2)$ 는 온도에 따른 PuO_2 의 엔탈피와 비열을 나타낸다.

Takahashi와 Asou[29]는 $U_{0.858}Gd_{0.142}O_2$ 의 경우도 역시 혼합핵연료와 같이 Neumann-Kopp의 법칙을 적용하여 다음의 식을 제안하였다. .

$$C_p(U_{0.858}Gd_{0.142}O_2) = 0.858C_p(UO_{2.086}) + 0.07C_p(Gd_2O_3) \quad (30)$$

사용후핵연료 또는 연소중의 핵연료의 특성에 관한 연구에 활용되고 있는 SIMFUEL의 경우 일반적으로 UO_2 의 비열보다 크며, 연소도가 증가할수록 비열은 약간 증가하나 고온에서는 거의 유사한 값을 나타낸다. 8 at% 연소도의 SIMFUEL과 UO_2 의 비열차이는 단지 1.5%에 지나지 않는다[30, 31]. 이는 실험 오차 범위 내에서 동일하다고 할 수 있다. SIMFUEL의 비열은 Fink 등이 제안한 식에서 연소도의 영향을 나타내기 위하여 온도의

1차 항의 상수를 다음의 식으로 수정하여 구할 수 있다.

$$k'_2 = k_2(1 + 0.011\beta) \quad (31)$$

여기서 β 는 연소도를 나타낸다.

Ayama 등[42]은 연소도가 증가함에 따라 비열은 감소하는 것으로 발표했으며, 조사된 UO_2 의 비열은 1000 K 이하의 온도에서는 조사되지 않은 UO_2 보다 낮게 나타났으나, 그 이상의 온도에서는 높게 나타났다고 발표했다. 이들 결과는 실험 오차 범위 안에 드는 것으로 조사된 UO_2 와 조사되지 않은 UO_2 의 비열은 오차 범위 내에서 동일한 것으로 생각된다.

1980년대 후반과 90년대 초 일본의 나고야대학에서는 direct heating pulse 방법으로 UO_2 와 불순물 (Gd [24, 25], Ti, Nb, Sc [26], Eu [27], Y, F.P. [28])이 포함된 UO_2 의 비열을 측정하였다. 그들은 일정온도 이상에서는 비열이 급격히 상승하는 것으로 발표하였다. Verrall and Lucuta [32]와 Matzke 등 [33]은 SIMFUEL과 UO_2 의 비열을 측정하였으나, 나고야대학에서 발견한 급격한 상승은 발견하지 못하였다고 발표하였으며, 나고야 대학에서 사용한 direct heating pulse 방법이 표준화되지 않은 점과 재료의 소결온도 (1573 K)가 너무 낮아 불순물이 원자 크기의 혼합이 이루어지지 않은 것을 문제점으로 지적하였다.

3.5. 비열에 대한 모델 제안

앞에서 살펴본바와 같이 UO_2 의 경우 온도에 따른 비열 기구가 다르기 때문에 비열을 명확히 나타내기는 쉽지 않다. 그러나 많은 과학자들의 노력으로 실험식과 이론식이 충분히 정립되었다고 할 수 있다. 여기서는 UO_2 , UO_{2+x} , PuO_2 , MOX 및 SIMFUEL의 비열을 나타내는 식을 제안하고자 한다.

1) UO_2

그림 2는 UO_2 의 비열을 나타낸 것이다. Kerrisk and Clifton[12]은 비열의 기구를 바탕으로 근거가 있는 이론적인 식을 제시하였으며, 최근 대부분의 비열에 관한 검토보고서에서 제안되고 있는 식이다. Fink[39]는 Kerrisk and Clifton의 식과 Maier and Kelly[44]가 제안한 식을 동시에 제안하고 있으며, 두식이 거의 동일하다고 발표하였다. 본 연구에서도 Fink[39]가 제안한 식을 다음과 같이 제안한다.

$$C_p = \frac{C_1 \theta^2 e^{\theta/T}}{T^2 (e^{\theta/T} - 1)^2} + 2C_2 T + \frac{C_3 E_a e^{-E_a/T}}{T^2} \quad (32)$$

여기서 $C_1=81.613$, $\theta=548.68$, $C_2=2.285 \times 10^{-3}$, $C_3=2.360 \times 10^7$, $E_a=18531.7$ 를 나타낸다.

또한 위의 식들을 다항식으로 다음과 같이 나타내었다.

$$C_p(T) = 52.1743 + 87.951t - 84.2411t^2 + 31.542t^3 - 2.6334t^4 + 0.71391t^{-2}, \quad (33)$$

여기서 $t = T/1000$ 을 나타내며, 엔탈피의 단위는 kJ/mol 이다.

2) UO_{2+x}

UO_{2+x} 의 비열은 x 의 증가에 따라 증가하나, 자료가 많지 않아 정확한 분석이 어렵다. UO_{2+x} 의 비열을 모델 식으로 제안한 과학자는 거의 없다. 단지 Matzke 등[33]은 UO_2 의 비열에 관한 MATPRO 식을 보정하여 UO_{2+x} 의 비열을 제안하였다. 본 연구에서도 Matzke 등이 제안한 식을 UO_{2+x} 의 비열로 제안한다.

$$C_p = \frac{C_1 \theta^2 e^{\theta/T}}{T^2 (e^{\theta/T} - 1)^2} + 2C_2 T + \frac{y C_3 E_a e^{-E_a/T}}{T^2} \quad (34)$$

마지막 항에 y (=O/M)를 추가하여 O/M 비의 영향을 나타내었다. 그림 3은 위식에 의한 UO_{2+x} 의 온도에 따른 비열을 나타낸 것이다.

3) SIMFUEL

SIMFUEL의 비열은 Matzke 등이 MATPRO의 식을 수정하여 제안한 식을 본 연구에서도 제안한다.

$$C_p = \frac{k_1 \theta_E^2 \exp(\theta_E/T)}{T^2 (\exp(\theta_E/T) - 1)^2} + k_2 T + \frac{k_3 E_D}{2RT^2} \exp(-E_D/RT) \quad (35)$$

여기서 $k'_2 = k_2(1 + 0.011\beta)$, $R=8.314$ (J/K-mol), θ_E 는 Einstein temp. (535.3 K), E_D 는 Frenkel defect의 형성에너지 (157.7 kJ/mol), $k_1=296.7$ J/K-kg, $k_2=0.0243$ J/K²-kg, $k_3=8.745 \times 10^7$ J/kg을 나타내며, β 는 연소도를 나타낸다.

그림 4는 위 식을 이용하여 그린 SIMFUEL의 비열을 나타낸다.

4) 혼합핵연료

$(U_{1-y}Pu_y)O_2$ 혼합 핵연료의 경우 UO_2 와 PuO_2 가 이상적인 고용체를 형성하는 것으로 간주하여 엔탈피와 비열을 Neumann-Kopp 법칙에 따라 다음과 같이 제안한다.

$$C_p(U_{1-y}Pu_yO_2) = (1 - y)C_p(UO_2) + yC_p(PuO_2) \quad (36)$$

여기서 y 는 PuO_2 의 몰분율을 나타내며, $H(UO_2)$, $C_p(UO_2)$ 는 각각 온도에 따른 UO_2 의 엔탈피와 비열, $H(PuO_2)$, $C_p(PuO_2)$ 는 온도에 따른 PuO_2 의 엔탈피와 비열을 나타낸다. PuO_2 는 Harding 등이 제안한 식을 본 연구에서 제안한다.

$$C_p T_m = 228656 + 86692t - 33810t^2 + 3950.5 t^3 + 9853.53t^4 - 744.21t^{-2} \quad (37)$$

여기서 t 는 T/T_m 을 나타낸다.

그림 5는 위식을 이용하여 구한 PuO_2 와 혼합핵연료의 비열을 나타낸 것이다.

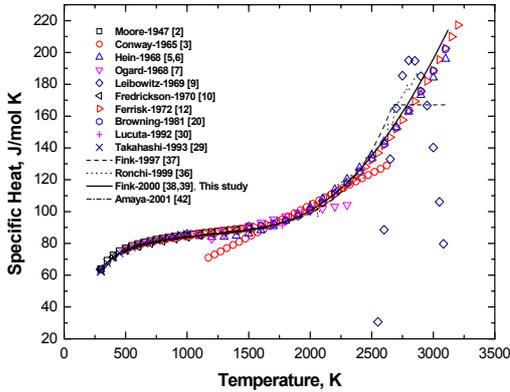


그림 2. Specific heat of UO_2

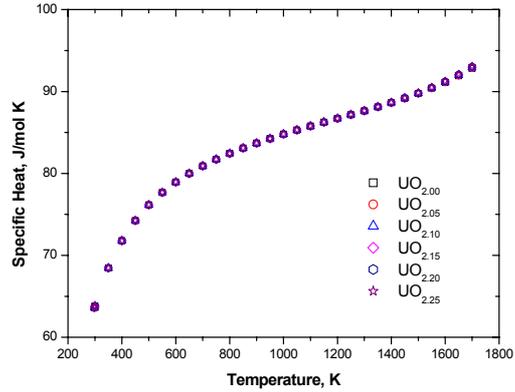


그림 3. Specific heat of UO_{2+x} .

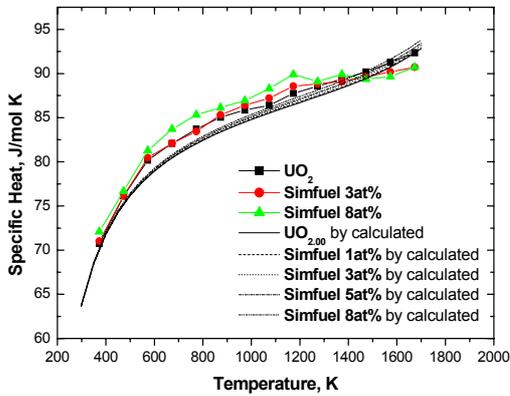


그림 4. Specific heat of SIMFUEL.

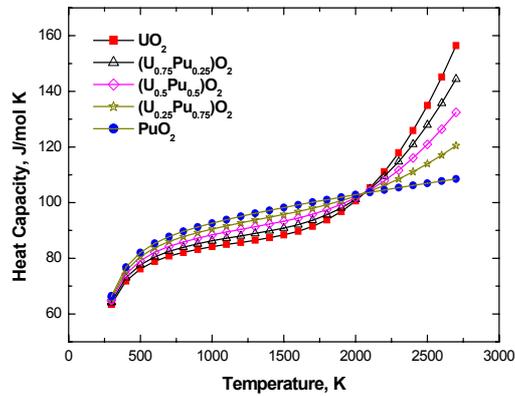


그림 5. Specific heat of PuO_2 and MOX.

4. 결론

지금까지 발표된 많은 비열에 관한 자료들을 분석하여 최적의 모델을 선정하여 제시하였다. UO_2 의 경우 충분한 자료를 분석하여 모델을 제시하였으나, UO_{2+x} 와 사용후핵연료를 모사하는 모의핵연료의 경우 자료가 부족하여 정확한 모델을 제시하지 못하였다. 이들에 관해서는 더 많은 연구가 필요하다고 생각한다. 본 연구에서 제시한 모델은 핵연료 성능 평가 코드에 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

1. P.L. Dulong and A.T. Petit, Ann. Chim. Phys., 10 (1819) 395
2. G.E. Moore and K.K. Kelley, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 2105.

3. J.B. Conway and R.A. Hein, *J. Nucl. Mater.*, 15, 1 (1965) 149
4. R.A. Hein, P.N. Flagella, and J.B. Conway, *J. Am. Ceramic. Soc.*, 51, 5 (1968) 291
5. R.A. Hein and P.N. Flagella, GR report, GEMP-578, General Electric Feb. 16, 1968
6. R.A. Hein, L.H. Sjudahl and R. Szwarc, *J. Nucl. Mater.*, 25 (1968) 99
7. A.E. Ogard and J.A. Leary, *Thermodynamics of Nuclear Materials* (IAEA, Vienna, 1968) p. 651
8. O.L. Kruger and H. Savage, *J. Chem. Phys.*, 49, 10 (1968) 4540
9. L. Leibowitz, L.W. Mishler and M.G. Chasanov, *J. Nucl. Mater.*, 29 (1969) 356
10. D. R. Frederickson and M.G. Chasanov, *J. Chem. Thermodynamics*, 2 (1970) 623
11. F. Gronvold, N.J. Kveseth, A. Sveen, and J. Tichy, *J. Chem. Thermodynamics*, 2 (1970), 665
12. J.F. Kerrisk and D.G. Clifton, *Nucl. Tech.*, 16 (1972) 531.
13. R.L. Gibby, *Enthalpy and Heat Capacity of $U_{0.75}Pu_{0.25}O_{2-x}$* , HEDL-TME-73-19 January (1973)
14. R.L. Gibby, L. Leibowitz, J.F. Kerrisk and D.G. Clifton, *J. Nucl. Mater.*, 50 (1974) 155
15. L. Leibowitz, D.F. Fischer and M.G. Chasanov, ANL8082 (1974)
16. D.A. MacINNES and C.R.A. Catlow, *J. Nucl. Mater.*, 89 (1980) 354
17. D.A. MacINNES and C.R.A. Catlow, SRD, R140, May (1979)
18. J.H. Harding, P. Masri and A.M. Stoneham, *J. Nucl. Mater.*, 92 (1980) 73
19. J.H. Harding, P. Masri and A.M. Stoneham, TP827, March (1980)
20. P. Browning, *J. Nucl. Mater.*, 98 (1981) 345
21. G.J. Hyland and A.M. Stoneham, *J. Nucl. Mater.*, 96 (1981) 1
22. F.L. Oetting, *J. Nucl. Mater.*, 105 (1982) 257
23. J.H. Harding, D.G. Martin and P.E. Potter, EUR, 12402 (1989)
24. H. Inaba, K. Naito and M. Oguma, *J. Nucl. Mater.*, 149 (1987) 341
25. K. Naito, *J. Nucl. Mater.*, 167 (1989) 30
26. T. Matsui, Y. Arita and K. Naito, *Solid State Ionics*, 49 (1991) 195
27. T. Matsui, T. Kawase and K. Naito, *J. Nucl. Mater.*, 186 (1992) 254
28. T. Matsui, Y. Arita and K. Naito, *J. Nucl. Mater.*, 188 (1992) 205
29. Y. Takahashi and M. Asou, *J. Nucl. Mater.*, 201 (1993) 108
30. P.G. Lucuta, Hj. Matzke, R.A. Verrall and H.A. Tasman, *J. Nucl. Mater.*, 188 (1992) 198
31. P.G. Lucuta, Hj. Matzke and R.A. Verrall, *J. Nucl. Mater.*, 223 (1995) 51
32. R.A. Verral and P.G. Lucuta, *J. Nucl. Mater.*, 228 (1996) 251
33. Hj. Matzke, R.A. Verrall and P.G. Lucuta, J. Henderson, *J. Nucl. Mater.*, 247 (1997) 121
34. K. Morita, E.A. Fischer and K. Thurnay, *Nuclear Engineering and Design* 183 (1998) 193
35. C. Ronchi and G.J. Hyland, *J. Alloys and Compounds*, 213/214 (1994) 159
36. C. Ronchi, M. Sheindlin, M. Musella and G.J. Hyland, *J. App. Phys.*, 85, 2 (1999) 776
37. J.K. Fink, M.G. Chasanov and L. Leibowitz, *J. Nucl. Mater.*, 102 (1981) 17
38. J.K. Fink, *J. Nucl. Mater.*, 279 (2000) 1
39. J.K. Fink and M.C. Petri, ANL, RE-97/2, February (1997)
40. J.J. Carbajo, G.L. Yoder, S.G. Popov and V.K. Ivanov, *J. Nucl. Mater.*, 299 (2001) 181
41. S.G. Popov, J.J. Carbajo, V.K. Ivanov, G.K. Yoder, ORNL/TM-2000/351 (2000)
42. M. Amaya, K. Une and K. Minato, *J. Nucl. Mater.*, 294 (2001) 1
43. V.A. Kurepin, *J. Nucl. Mater.*, 303 (2002) 65
44. C.G. Maier and K. K. Kelley, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3243 (1932)