

## 산화물핵연료의 비열특성

강권호<sup>†</sup> · 박창제 · 류호진 · 송기찬 · 양명승 · 문홍수 · 이영우 · 나상호

한국원자력연구소 전식공정핵연료 기술개발부<sup>\*</sup>

### Specific Heat Characteristics of Ceramic Fuels

Kweon Ho Kang<sup>†</sup>, Chang Je Park, Ho Jin Ryu, Kee Chan Song, Myung Seung Yang,  
Heung Soo Moon, Young Woo Lee and Sang Ho Na

Korea Atomic Energy Research Institute

#### 요 약

세라믹핵연료의 비열기구는 격자 진동 비열, 팽창 비열, 전도전자 및 결함비열 그리고 과잉비열로 구성된다. 비열을 표현하는 모델은 정압비열 항과 팽창비열 항 그리고 결함비열 항으로 구성된다. 본 연구에서는 세라믹 핵연료의 실험자료 또는 발표된 자료들을 종합 분석하였으며, 가장 적합한 모델을 추천하였다.  $UO_2$ , (U, Pu) 혼합핵연료 및 사용후 핵연료의 비열 자료들이 분석되었다. 사용후핵연료의 경우 모의 핵연료의 비열로 대신하였다.

**주요어:** 비열, 산화물 핵연료, 모델, 기구

**Abstract** — Specific heat mechanism of oxide fuel is contributed by lattice vibration, dilatation, conduction electron and defect and excess specific heat. Model of oxide fuel for specific heat consists of specific heat at constant pressure term, dilatation specific heat term and defect specific heat term. In this study experimental and published data on the specific heats of oxide nuclear fuels have been reviewed and analyzed to recommend the best fitting model. The oxide fuels considered in this paper were  $UO_2$ , mixed (U, Pu) oxides and spent fuel. The specific heat data of spent fuel has been replaced by that of simulated fuel.

**Key words:** Specific heat, Oxide nuclear fuel, Model, Mechanism

#### 1. 서 론

최근의 핵연료 연구는 초고연소도, 고성능핵연료로 발전해가고 있으며, 이런 핵연료는 고온에서 장기간 PCMI (Pellet Cladding Mechanical Interaction)와 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 사용후 핵연료의 자원 재활용을 위한 전식 재가공 연구 등에도 열물성 데이터가 필요하며, 사용후 핵연료의 중간저장을 위한 저장용기설계 및 영구처분을 위한 처분장 설계 등에도 열물성은 필수적인 자료이다.

원자력 재료의 비열은 열전도도, 열팽창과 더불어 핵연료의 노내 건전성을 평가하기 위하여 꼭 필요한 기초 자료이다. 또한 원자로에서 조사 후 재료의 특성파악에 있어서도 필요한 주요 물성 중 하나이다. 즉, 핵연료는 원자로 내에서 중성자 조사에 의해 재료의 격자결합의 소멸이나 형태변화가 유발된다. 이로 인해서 재료 내에 에너지가 축적되며, 이 에너지는 온도가 상승함에 따라 열에너지로 방출되므로 특이한 비열 거동을 보이게 된다. 실제 원자로의 감속재로 사용되는 흑연에서는 약 670 K

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
Korea Atomic Energy Research Institute, 305-353, Korea  
Tel: 042-868-2565  
E-mail: nghkang@kaeri.re.kr

이하에서는 조사에 의해 격자결합이 축적되기 때문에 적당한 기간마다 열처리를 행하여 축적에너지를 방출할 필요성이 있다.

본 연구에서는  $UO_2$ , MOX, 경수로 사용후핵연료 등과 같은 우라늄 산화물 핵연료의 비열에 관해 지금까지 발표된 자료를 종합 분석하여 핵연료 종류별 비열을 나타내는 모델을 제시하였다.

### 2. 재료의 비열특성

비열은 외부로부터 열을 흡수하여 보유할 수 있는 능력을 나타내는 물성이다. 임의 질량의 시스템의 비열은 다음과 같이 정의 된다.

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right) \quad (1)$$

여기서  $\Delta Q$ 는  $\Delta T$ 의 온도를 올리는 데 필요한 열량을 나타낸다. 시스템의 질량과 무관한 intensive property로 비열을 나타내면 다음과 같다.

$$c = \frac{C}{m} = \frac{dq}{dT} \quad (2)$$

여기서 소문자  $c$ 는 시스템의 단위 질량(또는 몰)을 단 위 온도 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, 정압비열( $C_p$ ) 또는 정적비열( $C_v$ )로 나타낸다.

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

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

$$C_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p, \quad C_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_v \quad (4)$$

또한 가역과정에서  $dQ = TdS$  이므로 정압비열과 정적비열은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_p = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_p, \quad C_v = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_v \quad (5)$$

Helmholtz free energy(F)는 입자의 통계열역학 거동을 해석하는데 유용하게 이용되며, 다음과 같은 관계식으로부터 직접 구할 수 있다.

$$F = -k_B T \ln Z$$

여기서  $k_B$ 는 Boltzmann 상수( $1.381 \times 10^{-23}$  J/K)를 나타내며,  $Z$ 는 partition function으로 다음과 같다.

$$Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T)$$

정적비열  $C_v$ 는  $S = -(\partial F/\partial T)_v$ 를 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_v = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_v = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_v \quad (6)$$

따라서 정적비열은  $U$ 와  $F$ 로부터 구할 수 있다.

일정압력에서  $\Delta T$ 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.

$$C_p - C_v = \frac{V_m \beta^2 T}{K_T} \quad (7)$$

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.  $\beta$ 와  $K_T$ 를 알고 있으면 위 식으로부터  $C_p$  값을  $C_v$ 로 변환할 수 있다. 대부분의 고체에서  $C_p - C_v$ 는  $\theta_D/3$ 에서  $C_p$ 의 약 1%,  $\theta_D/6$ 에서  $C_p$ 의 약 0.1% 정도로 미미하다.

비열에 관한 연구는 오래전부터 수행되어 졌다. 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<sup>[1]</sup> 법칙이다.

$$U_m = 3N_A k_B T = 3RT \quad (8)$$

여기서  $N_A$ 는 Avogadro 수,  $k_B$ 는 Boltzmann 수,  $R$ 은 기체상수를 나타낸다.

위 식으로부터 정적비열을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$C_{v,m} = \partial U_m / \partial T = 3R \quad (9)$$

Dulong & Petit 법칙은 몇몇 과학자의 연구를 통해 입증되었으며, 화합물의 비열은 구성 원소들의 비열의 합이라는 Kopp-Neumann 법칙이 발견되었다. 그 후 과학 기술의 발달로 저온과 고온에서의 비열 연구가 이루어 졌다. 일반적으로 저온에서는 Dulong & Petit의 법칙과는 달리 비열이 3R보다 작아지며 T가 0에 가까워짐에

따라 영으로 접근한다는 것을 알게 되었다. 저온에서 비열에 대한 해석을 위해 Einstein과 Debye는 저온에서의 비열에 관한 모델을 제시하였다. Einstein은  $k_B T \gg \hbar \omega$ 의 고온영역에서는 정압비열이  $3R$ 이 되며, 절대온도가 0에 가까워짐에 따라 비열도 0이 된다고 발표하였다. 그러나 Einstein 모델은 극저온에 실험값보다 낮게 나타났으며, 이를 보완하기 위하여 Debye는 비열이 저온에서 절대온도의 3승에 비례한다는 Debye  $T^3$  법칙을 발표하였다.

고온에서는 비열 값이 Dulong & Petit 값보다 커지게 된다. 이는 고체 원자가 온도 증가에 따라 비 조화 진동, 열팽창, 격자결합, 전자이동, 자기여기 등의 영향으로 해석된다. 일반적으로 정압비열은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_p = (C_p - C_v) + C_v + C_e + C_M + C' \quad (10)$$

여기서  $(C_p - C_v)$ 는 팽창비열,  $C_v$ 는 격자진동 비열,  $C_e$ 는 전도전자 비열,  $C_M$ 은 자기비열,  $C'$ 는 vacancy와 order-disorder transformation에 의한 비열을 나타낸다. 재료의 특성 즉, 재료가 전도성이거나 아니냐, 자기성이거나 아니냐 등에 의해 비열의 값은 결정된다.

### 3. 산화물핵연료의 비열 특성

$UO_2$ 는 일반 산화물과는 달리 고온에서 전자 전도성을 갖으며,  $CaF_2$  구조와 같이  $\lambda$  transition이 약  $0.8T_m$ 에서 발생한다. 이 때문에 비열의 기구도 달라진다. 산화물핵연료의 비열에 관한 연구는 많은 실험적 연구<sup>[2],[11][13][15][22][24][36][42]</sup>와 분석 및 해석적 연구<sup>[12][14][16][21][23][37]-[41][43]</sup>가 수행되어 졌다.  $UO_2$ <sup>[2],[7][9]-[12][16]-[21][23][25][32][34]-[43]</sup>,  $PuO_2$ <sup>[8][22][23]</sup>, 혼합핵연료<sup>[7][13][15][37]-[41]</sup>, SIMFUEL을 비롯하여 불순물이 함유된  $UO_2$ <sup>[24]-[33][42]</sup>, non-stoichiometric 혼합핵연료<sup>[2][7][11][13]-[15][31][43]</sup> 및 조사된 핵연료<sup>[42]</sup>의 비열들이 연구되었다.

#### 3-1. 산화물 핵연료의 비열 기구

Kerrisk and Clifton<sup>[12]</sup>는 기존에 발표된 자료들을 분석하여  $UO_2$ 의 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 팽창비열로  $\alpha^2 VT/\eta$ 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  $UO_2$  격자의 결합으로 해석하였다. 결합형성에 의한 과잉비열(excess heat capacity)은 다음과 같이 나타내었다.

$$C_D = \frac{A}{T^2} \exp(-E_D/RT) \quad (11)$$

여기서  $E_D$ 는 결합형성에너지를 나타낸다.

따라서  $UO_2$ 의 총 비열은 위 식들을 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_p(T) = \frac{K_1 \theta^2 \exp(\theta/T)}{T^2 [\exp(\theta/T) - 1]^2} + 2K_2 T + \frac{K_3 E_D}{RT^2} \exp(-E_D/RT) \quad (12)$$

여기서  $\theta$ 는 Einstein temp.,  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ 는 상수를 나타낸다. 엔탈피는 위 식을 적분하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta H(T) = \int C_p(T) \approx K_1 \theta \{ [\exp(\theta/T) - 1]^{-1} - [\exp(\theta/298) - 1]^{-1} \} + K_2 (T^2 - 298^2) + K_3 \exp(-E_D/RT) \quad (13)$$

Kerrisk and Clifton<sup>[12]</sup>은  $UO_2$ 에 대해, Gibby 등<sup>[14]</sup>은  $UO_2$ -(20-25)wt%  $PuO_2$ 에 대해 위 식의 상수와 결합 형성 에너지 등을 구하였다. Table 1은 Kerrisk and Clifton<sup>[12]</sup>와 Gibby 등<sup>[14]</sup>의 결과를 나타낸 것이다. 이상의 모델 식은 엔탈피와 비열을 가장 잘 나타내는 식으로 많은 과학자와 핵연료 성능코드에 이용되고 있다.

Browning<sup>[20]</sup>은 비열의 기구에 따라 다음과 같이 나누어 설명하였다.

Table 1. Constants in Eqs. (12) and (13).

Constant	Units	$UO_2$ <sup>[12]</sup>	$UO_2$ -(20-25)wt% $PuO_2$ <sup>[14]</sup>
$\theta$	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	$7.84733 \times 10^{-4}$	$9.25 \times 10^{-4}$
$K_3$	cal/mole-K	$5.64373 \times 10^6$	$6.02 \times 10^6$

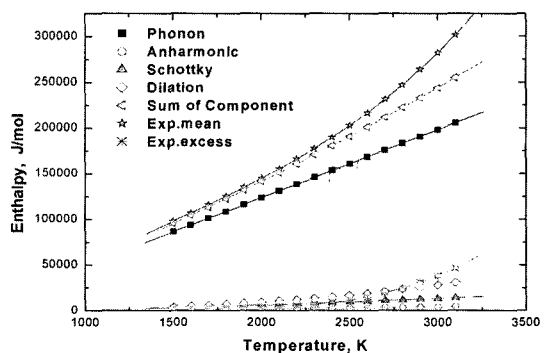


Fig. 1. Components contribution to the enthalpy of  $UO_2$  as a function of temperature.

$$C_p = C_{ph} + C_{anh} + C_{sch} + C_d + C_{ex} \quad (14)$$

여기서  $C_{ph}$ 는 격자진동 비열,  $C_{anh}$ 는 격자 비조화 진동 비열,  $C_{sch}$ 는 Schottky 결합 비열,  $C_d$ 는 팽창비열,  $C_{ex}$ 은 과잉비열을 나타낸다. Fig. 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<sup>[21]</sup>은  $C_{anh}$ 와  $C_d$ 를 다음의 식으로 나타내었다.

$$C_{anh} = 2B^2kRT/K^3 \approx 1.3 \times 10^{-5} C_{ph}T \text{ cal/mol-K} \quad (15)$$

$$C_d = \alpha^2TV/\beta = 1.09 \times 10^{-5} T^{1.65} \text{ cal/mol-K} \quad (16)$$

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

격자진동, 비 조화진동, Schottky 결합, 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.

$$\Delta H_{ex} = A + B e^{-C/RT} \quad (17)$$

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<sup>[35]</sup>는 온도에 따른 비열의 변화를 4개의 영역으로 나누어 설명하였다.

- i) RT-1000 K: 격자의 조화진동이 비열의 주 원인으로 작용되는 구간
- ii) 1000-1500 K: 격자의 비조화 진동이 영향을 미치는 구간
- iii) 1500-2670 K: 격자결합과 전자 전도가 비열에 영향을 미치는 구간
- iv) 2670- $T_m$ : Schottky 결합이 주 원인인 구간

Harding 등<sup>[18][19]</sup>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.

### 3-2. 모델

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<sup>[37]</sup>는 그동안 발표된 많은  $UO_2$ 의 비열에 관한 자료를 분석하여  $\lambda$ -transition (2670 K) 이후의 엔탈피를 온도의 1차식으로 표현하였고 이를 미분한 결과 2670 K 이상에서 녹는점까지의 비열은 일정하다고 발표하였다. 그러나 Ronchi 등<sup>[36]</sup>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. 엔탈피를 나타내는 식들의 종류는 다음과 같다.

- Type I :  $H(T)=A+BT$
- Type II :  $H(T)=\text{polynomial}$
- Type III :  $H(T)=\text{polynomial}+AT^{-1}$
- Type IV :  $H(T)=\text{polynomial}+\text{exponential}$
- Type V : MATPRO

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.

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

$$H_T - H_{298.15} = A + BT + CT^2 + DT^{-1} \quad (18)$$

$$C_p = B + 2CT - DT^{-2} \quad (19)$$

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

Hein 등<sup>[5][6]</sup>은 다음과 같은 식을 이용하여 그들의 실험데이터를 나타내었다.

$$H_T - H_{298} = A + BT + CT^2 + DX/(1+X) \quad (20)$$

여기서  $X = \exp(E_D/RT)$ , A, B, C, D, E는 상수  $R=1.987 \text{ cal/mole K}$ 를 나타낸다.

그러나 Browning<sup>[21]</sup>은 1981년 이전에 발표된 엔탈피

의 실험 데이터를 (i) 298~1500 K, (ii) 1500~2500 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  $C_p(298)=15.2(\text{cal/mol}\cdot\text{K})$ 와  $C_p(1500)=21.4(\text{cal/mol}\cdot\text{K})$ 의 값도 확인하였다.

Carbajo 등<sup>[40][41]</sup>, Fink<sup>[37][39]</sup>, Matzke 등<sup>[33]</sup>과 Gibby 등<sup>[14]</sup>은 Kerrisk와 Clifton<sup>[42]</sup>가 제안한 식 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 제시한 비열 식은 다음과 같다.

$$C_p(T) = \frac{K_1 \theta^2 \exp(\theta/T)}{T^2 [\exp(\theta/T) - 1]^2} + 2K_2 T + \frac{K_3 E_D}{RT^2} \exp(-E_D/RT) \quad (21)$$

여기서  $\theta$ 는 Einstein temp.,  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ 는 상수를 나타낸다.

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

### 3-3. O/U 비

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

### 3-4. 혼합핵연료, SIMFUEL과 불순물 함유 $UO_2$

일반적으로 혼합핵연료의 경우  $UO_2$ 보다 엔탈피와 비열이 높은 것으로 나타났다<sup>[7]</sup>. U+Pu의 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 이상

적인 고용체를 형성하는 것으로 간주하여 Neumann-Kopp 법칙에 따라 다음과 같이 나타낼 수 있다<sup>[23][40][41]</sup>.

$$[H(\tau) - H(298)]U_{1-y}Pu_yO_2 = (1-y)H(UO_2) + yH(PuO_2) \quad (22)$$

$$C_p(U_{1-y}Pu_yO_2) = (1-y)C_p(UO_2) + yC_p(PuO_2) \quad (23)$$

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

$$C_p(U_{0.858}Gd_{0.142}O_2) = 0.858C_p(UO_{2.086}) + 0.07C_p(Gd_2O_3) \quad (24)$$

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<sup>[30][31]</sup>. 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.

$$k_2 = k_2(1 + 0.011\beta) \quad (25)$$

여기서  $\beta$ 는 연소도를 나타낸다.

Ayama 등<sup>[42]</sup>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( $Gd^{241}[25]$ , Ti, Nb, Sc<sup>[26]</sup>, Eu<sup>[27]</sup>, Y, F.P.<sup>[28]</sup>)이 포함된  $UO_2$ 의 비열을 측정하였다. 그들은 일정온도 이상에서는 비열이 급격히 상승하는 것으로 발표하였다. Verrall and Lucuta<sup>[32]</sup>와 Matzke 등<sup>[33]</sup>은 SIMFUEL과  $UO_2$ 의 비열을 측정하였으나, 나고야대학에서 발견한 급격한 상승은 발견하지 못하였다고 발표하였다. 나고야 대학에서 사용한 direct heating pulse 방법이 표준화되지 않은 점과 재료의 소결온도(1573 K)가 너무 낮아 불순물이 원자 크기의 혼

합이 이루어지지 않은 것을 문제점으로 지적하였다.

### 4. 비열에 대한 모델 제안

앞에서 살펴본바와 같이  $UO_2$ 의 경우 온도에 따른 비열 기구가 다르기 때문에 비열을 명확히 나타내기 어렵지 않다. 그러나 많은 과학자들의 노력으로 실험식과 이론식이 충분히 정립되었다고 할 수 있다. 본 연구에서는 이들 자료들을 토대로  $UO_2$ ,  $UO_{2+x}$ ,  $PuO_2$ , MOX 및 모의 핵연료의 비열을 나타내는 식을 제안하고자 한다.

#### 4-1. $UO_2$

Fig. 2와 3은  $UO_2$ 의 엔탈피와 비열을 나타낸 것이다. Kerrisk and Clifton<sup>[12]</sup>은 비열의 기구를 바탕으로 근거가 있는 이론적인 식을 제시하였으며, 최근 대부분의 비열에 관한 검토보고서에서 제안되고 있는 식이다. Fink<sup>[39]</sup>는 Kerrisk and Clifton의 식과 Maier and Kelly<sup>[44]</sup>가 제안한 식을 동시에 제안하고 있으며, 두 식이 거의 동일하다고 발표하였다.

본 연구에서는 그동안 발표된  $UO_2$ 의 비열 자료 중 Fig.

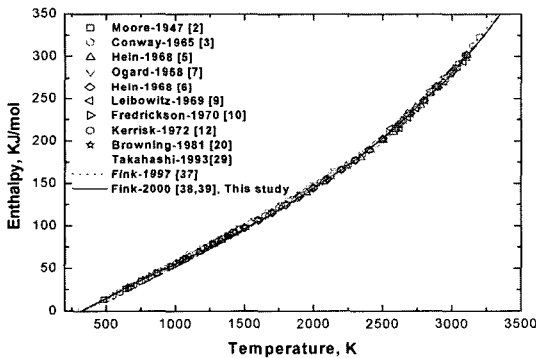


Fig. 2. Enthalpy of  $UO_2$ .

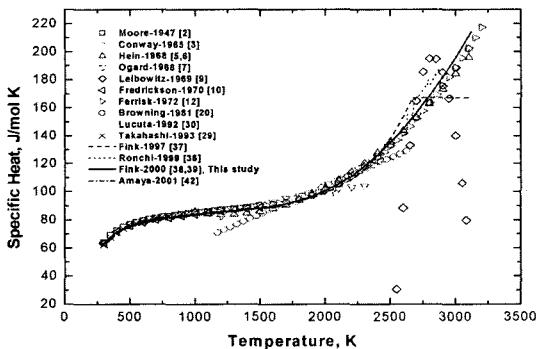


Fig. 3. Specific heat of  $UO_2$ .

2에서 처럼 전반적인 경향에서 크게 벗어나는 Conway<sup>[3]</sup>, Ogard<sup>[7]</sup>, Leibowitz<sup>[9]</sup>의 자료를 제외하고 평균한 결과 Fink<sup>[39]</sup>가 제안한 모델과 잘 일치하는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서도 Fink<sup>[39]</sup>가 제안한 식을 다음과 같이 제안한다.

$$H(T)-H(298.15)=C_1\theta((e^{\theta/T}-1)^{-1}-(e^{\theta/298.15}-1)^{-1})+C_2(T^2-298.15^2)+C_3e^{-E_a/T} \quad (26)$$

$$C_p=\frac{C_1\theta^2 e^{\theta/T}}{T^2(e^{\theta/T}-1)^2}+2C_2T+\frac{C_3E_a e^{-E_a/T}}{T^2} \quad (27)$$

여기서  $C_1=81.613$ ,

$$\theta=548.68,$$

$$C_2=2.285 \times 10^{-3},$$

$$C_3=2.360 \times 10^7,$$

$$E_a=18531.7 \text{을 나타낸다.}$$

또한 위의 식들을 7항의 다항식으로 다음과 같이 나타내었다.

$$H(T)-H(298.15)=-21.176+52.174t+43.974t^2-28.080t^3+7.886t^4-0.527t^5+0.714t^{-1}, \quad (28)$$

$$C_p(T)=52.174+87.951t-84.241t^2+31.542t^3-2.633t^4+0.7139t^{-2}, \quad (29)$$

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

#### 4-2. 모의 핵연료

지금까지 발표된 모의 핵연료의 비열 자료는 극히 일부에 불과하며, 온도범위도 1700 K 이하이다. 일부자료는 시편제조 잘못으로 비열 자료가 큰 차이를 보이는 것으로 판명되었다. 연소도를 고려한 모델은 Matzke<sup>[33]</sup> 등이 MATPRO의 식을 수정하여 제안한 모델뿐이다. 따라서 본 연구에서는 Matzke의 모델을 사용후핵연료의 비열을 대신하는 모의 핵연료의 비열로 제안한다.

$$C_p=\frac{k_1\theta_E^2 \exp(\theta_E/T)}{T^2(\exp(\theta_E/T)-1)^2}+k_2'T+\frac{k_3E_D}{2RT^2} \exp(-E_D/RT) \quad (30)$$

여기서  $k_2'=k_2(1+0.011\beta)$ ,  $R=8.314$ (J/K-mol),  $\theta_E$ 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/K<sup>2</sup>-kg,  $k_3=8.745 \times 10^7$  J/kg을 나타내며,  $\beta$ 는 연소도를 나타낸다.

Fig. 4는 위 식을 이용하여 모의 핵연료의 비열을 나타낸 것이다.

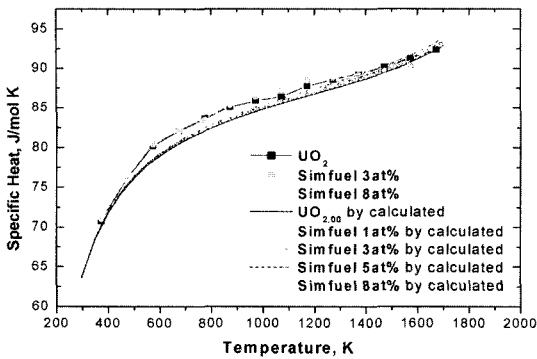


Fig. 4. Specific heat of SIMFUEL.

4-3. 혼합 핵연료

(U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2</sub> 혼합 핵연료의 경우 UO<sub>2</sub>와 PuO<sub>2</sub>가 이상적인 고용체를 형성하는 것으로 간주하여 엔탈피와 비열을 Neumann-Kopp 법칙에 따라 다음과 같이 제안한다.

$$[H(\tau)-H(298)]_{U_{1-y}Pu_yO_2}=(1-y)H(UO_2)+yH(PuO_2) \quad (31)$$

$$C_p(U_{1-y}Pu_yO_2)=(1-y)C_p(UO_2)+yC_p(PuO_2) \quad (32)$$

여기서 y는 PuO<sub>2</sub>의 몰분율을 나타내며, H(UO<sub>2</sub>), C<sub>p</sub>(UO<sub>2</sub>)는 각각 온도에 따른 UO<sub>2</sub>의 엔탈피와 비열, H(PuO<sub>2</sub>), C<sub>p</sub>(PuO<sub>2</sub>)는 온도에 따른 PuO<sub>2</sub>의 엔탈피와 비열을 나타낸다.

PuO<sub>2</sub>는 Harding 등이 제안한 식을 본 연구에서 제안한다.

$$H(\tau)-H(298)=-32481+228656\tau+43346\tau^2-11270\tau^3+987.72\tau^4+1970.71\tau^5+744.21\tau^{-1} \quad (33)$$

$$C_p \cdot T_m=228656+86692\tau-33810\tau^2+3950.5\tau^3+9853.53\tau^4-744.21\tau^{-2} \quad (34)$$

여기서 τ는 T/T<sub>m</sub>을 나타낸다.

Fig. 5는 위식을 이용하여 구한 PuO<sub>2</sub>와 혼합핵연료의

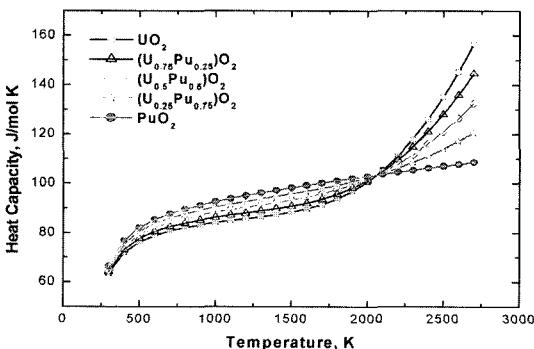


Fig. 5. Specific heat of PuO<sub>2</sub> and MOX.

비열을 나타낸 것이다.

5. 결 론

세라믹 핵연료의 비열 특성에 관한 실험자료 또는 검토 자료들을 종합 분석하여 적합한 모델을 추천하였다. 본 연구에서 고려된 세라믹 핵연료는 UO<sub>2</sub>, UO<sub>2+x</sub>, (U, Pu) 혼합핵연료 및 사용후 핵연료이며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 세라믹 핵연료의 정압 비열은 다음과 같은 인자들의 합으로 나타낼 수 있다.

$$C_p=C_{ph}+C_{anh}+C_{sch}+C_d+C_{ex}$$

여기서 C<sub>ph</sub>는 격자진동 비열, C<sub>anh</sub>는 격자 비조화 진동 비열, C<sub>sch</sub>는 Schottky 결함 비열, C<sub>d</sub>는 팽창비열, C<sub>ex</sub>은 과잉비열을 나타낸다.

2. 세라믹 핵연료의 비열에 관한 모델식은 격자진동 비열, 팽창비열 및 결함비열의 항으로 다음과 같은 식을 제안한다.

$$C_p(T)=\frac{K_1\theta^2 \exp(\theta/T)}{T^2[\exp(\theta/T)-1]^2}+2K_2T+\frac{K_3E_D}{RT^2} \exp(-E_D/RT) \quad (21)$$

여기서 θ는 Einstein temp., K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>는 상수, E<sub>D</sub>는 결함 활성화에너지를 나타낸다.

3. 사용후 핵연료를 모사한 모의 핵연료의 비열은 UO<sub>2</sub>보다 약간 크게 나타났으나 큰 차이를 나타내지 않았다.

4. 혼합핵연료의 비열은 Neumann-Kopp 법칙을 이용하여 구할 수 있다.

5. 본 연구에서 제안한 세라믹 핵연료의 비열 특성은 핵연료의 성능평가에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

1. Dulong, P.L. and Petit, A.T.: Ann. Chim. Phys., 10, 395 (1819).
2. Moore, G.E. and Kelley, K.K.: J. Am. Chem. Soc., 69, 2105 (1947).
3. Conway, J.B. and Hein, R.A.: J. Nucl. Mater., 15,

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