

핵연료의 열팽창 특성 연구

-우라늄 산화물 핵연료-

Thermal Expansion Characteristics of Nuclear Fuel

-Uranium Oxide Fuel-

KAERI
2003. 10.

건설공정핵연료기술개발부

한국원자력연구소

제 출 문

한국원자력연구소장 귀하

본 보고서를 핵연료 열물성 종합 데이터베이스 구축 과제와 관련하여 “핵연료의 열팽창 특성 연구 -우라늄 산화물 핵연료-”의 기술보고서로 제출합니다.

제 목: 핵연료의 열팽창 특성 연구 -우라늄 산화물 핵연료-
Thermal Expansion Characteristics of Nuclear Fuel
-Uranium Oxide Fuel-



2003년 10월

주저자 : 강권호 (건설공정핵연료기술개발부)

공동저자 : 박창제, 류호진, 송기찬, 박주환, 정인하, 양명승, 문홍수,
김형수 (건설공정핵연료기술개발부)

이영우, 나상호, 김시형 (미래형 원자로 연료 개발부)

요 약 문

UO₂ 핵연료, (U, Pu)O₂ 및 모의 사용후핵연료의 격자상수와 열팽창에 관한 자료들을 종합 분석하여 새로운 모델을 제시하였다. 온도에 따른 격자상수를 이용하여 이론밀도를 계산하였고, 열팽창 모델을 이용하여 온도에 따른 밀도 변화의 표준값을 제시하였다.

UO₂와 PuO₂의 온도에 따른 격자상수의 변화는 다음 식으로 추천할 수 있다.

for UO₂

$$a_{UO_2} = 0.5448 + 7.85795 \times 10^{-6} T - 2.682 \times 10^{-9} T^2 + 9.6918 \times 10^{-13} T^3 \pm 4.9892 \times 10^{-4}$$

for PuO₂

$$a_{PuO_2} = 0.5381 + 4.452 \times 10^{-6} T + 0.7184 \times 10^{-9} T^2 + 0.199 \times 10^{-13} T^3 \pm 3.7 \times 10^{-5}$$

UO₂와 PuO₂의 열팽창에 관한 모델을 다음과 같이 추천한다.

for UO₂

$$dL/L_0, \% = -0.3574 + 0.0012T - 2.8949 \times 10^{-7} T^2 + 1.2994 \times 10^{-10} T^3 \pm 0.0761$$

for PuO₂

$$dL/L_0, \% = -0.2094 + 6.1586 \times 10^{-4} T + 3.5083 \times 10^{-7} T^2 - 4.9195 \times 10^{-11} T^3 \pm 0.0192$$

UO₂와 PuO₂의 밀도변화는 다음과 같이 추천한다.

for UO₂

$$\rho_T = 11.0909 - 4.6967 \times 10^{-4} T + 1.5922 \times 10^{-7} T^2 - 5.4906 \times 10^{-11} T^3 \pm 1.4047 \times 10^{-4}$$

for PuO₂

$$\rho_T = 11.7642 - 2.9143 \times 10^{-4} T - 4.3242 \times 10^{-8} T^2 + 8.1347 \times 10^{-13} T^3 \pm 7.7603 \times 10^{-6}$$

Abstract

Published experimental data relating to the thermal expansion of UO_2 , UO_{2+x} and mixed (U, Pu) oxides is reviewed and recommendation put forward for the lattice parameter and the thermal expansion of these materials. The theoretical density at room temperature is calculated using the lattice parameter. The density variation calculated using the thermal expansion model is recommended.

We recommend the lattice parameters of UO_2 and PuO_2 as a function of temperature as follow:

for UO_2

$$a_{\text{UO}_2} = 0.5448 + 7.85795 \times 10^{-6} T - 2.682 \times 10^{-9} T^2 + 9.6918 \times 10^{-13} T^3 \pm 4.9892 \times 10^{-4}$$

for PuO_2

$$a_{\text{PuO}_2} = 0.5381 + 4.452 \times 10^{-6} T + 0.7184 \times 10^{-9} T^2 + 0.199 \times 10^{-13} T^3 \pm 3.7 \times 10^{-5}$$

We recommend the thermal expansions of UO_2 and PuO_2 as a function of temperature as follow:

for UO_2

$$dL/L_0, \% = -0.3574 + 0.0012T - 2.8949 \times 10^{-7} T^2 + 1.2994 \times 10^{-10} T^3 \pm 0.0761$$

for PuO_2

$$dL/L_0, \% = -0.2094 + 6.1586 \times 10^{-4} T + 3.5083 \times 10^{-7} T^2 - 4.9195 \times 10^{-11} T^3 \pm 0.0192$$

We recommend the density variations of UO_2 and PuO_2 as a function of temperature as follow:

for UO_2

$$\rho_T = 11.0909 - 4.6967 \times 10^{-4} T + 1.5922 \times 10^{-7} T^2 - 5.4906 \times 10^{-11} T^3 \pm 1.4047 \times 10^{-4}$$

for PuO_2

$$\rho_T = 11.7642 - 2.9143 \times 10^{-4} T - 4.3242 \times 10^{-8} T^2 + 8.1347 \times 10^{-13} T^3 \pm 7.7603 \times 10^{-6}$$

목 차

요 약 문	i
Abstract	ii
목 차	iii
그림목차	iv
표목차	v
1. 서 론	1
2. 재료의 열팽창 특성	2
3. 산화물 핵연료의 열팽창 특성 자료 분석	6
4. 결 론	20
참고문헌	21
부록. 산화물 핵연료의 열팽창 특성 자료 분석	22

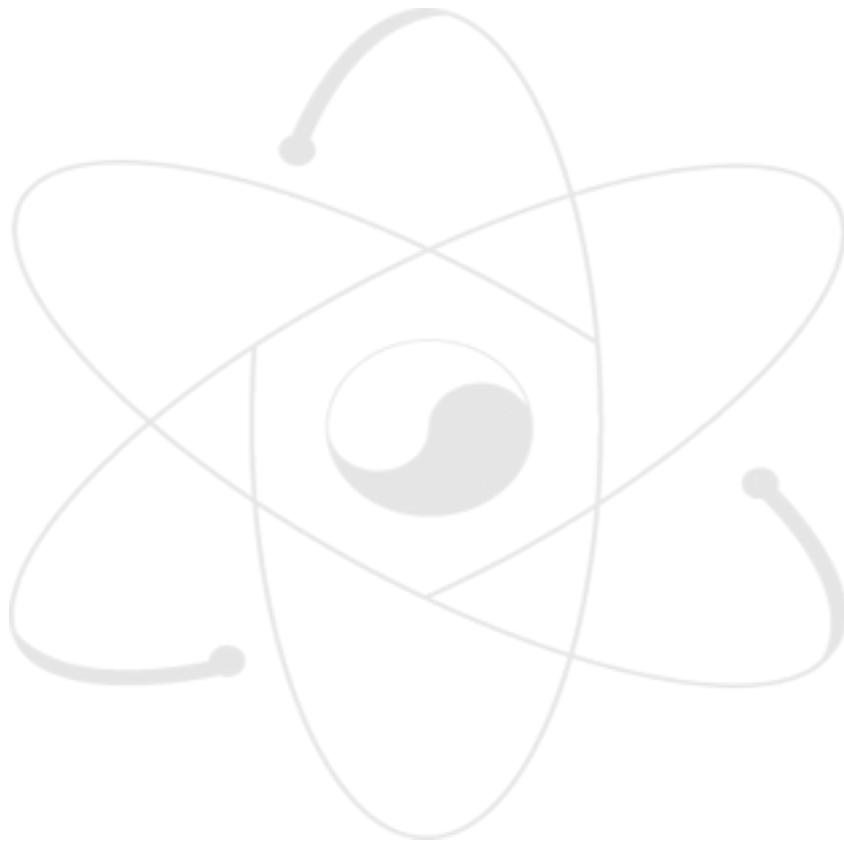


그림 목차

Fig. 1	Potential Energy versus Interatomic Distance -----	3
Fig. 2	Lattice parameters of UO_2 as a function of temperature -----	9
Fig. 3	Lattice parameters of UO_{2+x} as a function of temperature -----	9
Fig. 4	Lattice parameters of PuO_2 as a function of contents of Pu -----	10
Fig. 5	Lattice parameters of PuO_2 as a function of temperature -----	11
Fig. 6	Lattice parameters of SIMFUEL as a function of burnup -----	12
Fig. 7	Lattice parameters of SIMFUEL as a function of temperature ---	12
Fig. 8	Thermal expansion of UO_2 as a function of temperature -----	13
Fig. 9	Thermal expansion of UO_{2+x} as a function of temperature -----	14
Fig. 10	Thermal expansion of PuO_2 as a function of temperature -----	15
Fig. 11	Thermal expansion of (U, Pu) O_2 as a function of temperature ---	16
Fig. 12	Thermal expansions of simulated fuel and UO_2 as a function of temperature -----	18
Fig. 13	Density variation of UO_2 , UO_{2+x} and PuO_2 as a function of temperature -----	18
Fig. 14	Relative density of UO_2 , UO_{2+x} and PuO_2 as a function of temperature -----	19

표 목 차

Table 1 Thermal Properties of Various Materials -----	5
Table 2. List of reviewed papers -----	6



1. 서론

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 열팽창은 열전도도와 함께 가장 중요한 물성으로, 피복관과 핵연료 간의 상호응력, 핵연료와 피복관의 공극 열전도도에 영향을 미치는 물성이다. 특히 세라믹 핵연료는 열전도도가 불량하여 반경방향으로 균열이 크게 발생하며, 이에 따른 부피팽창과 반경방향으로의 열팽창은 피복관에 원주방향의 인장 응력을 일으켜 연료봉을 손상시킬 수 있다. 또한 열확산도로 부터 열전도도를 구할 때 필요한 밀도변화를 열팽창자료로 구할 수 있다.

본 연구에서는 UO_2 , MOX, 경수로 사용후핵연료 등과 같은 우라늄 산화물 핵연료의 열팽창에 관해 지금까지 발표된 자료를 종합 분석하여 새로운 모델을 제시하였다.

2. 재료의 열팽창 특성

대부분의 고체 재료는 열을 가하면 팽창하고, 냉각시키면 수축한다. 하나의 고체 재료에 대하여 온도의 변화에 따라 길이가 변하는 것을 다음과 같이 표현한다.

$$\frac{l_f - l_o}{l_o} = \alpha_l(T_f - T_o) \quad (1)$$

또는

$$\frac{\Delta l}{l_o} = \alpha_l \Delta T \quad (1-a)$$

또는

$$\alpha_l = \left(\frac{1}{l_o} \right) \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right) \quad (1-b)$$

또는

$$\alpha_l = \left(\frac{1}{a_o} \right) \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right) \quad (1-c)$$

여기서, l_o 와 l_f 는 온도를 T_o 에서 T_f 로 변화시킬 때 초기 상태의 길이와 변화된 길이를 각각 표시한다. 또한 a_o 와 a 는 초기 격자상수(상온, 293 K)와 온도 T 에서의 격자상수를 나타낸다. 계수 α_l 는 열팽창 선형 계수 (linear coefficient of thermal expansion)라고 하며 이 계수는 어떤 재료가 가열됨으로써 팽창되는 정도를 나타내는 재료 성질이며, 온도의 역수 ($^{\circ}\text{C}^{-1}$ 또는 K^{-1})로 표현되는 단위를 가지고 있다. 평균 열팽창 선형계수는 다음과 같이 정의 된다.

$$\alpha = \left(\frac{1}{a_o} \right) \left(\frac{a_T - a_{298}}{T - 298} \right) \quad (2)$$

물론 가열 또는 냉각시 3차원적 부피 변화가 일어난다. 온도에 따른 부피 변화는 다음 식으로 계산될수 있다.

$$\frac{\Delta V}{V_o} = \alpha_v \Delta T \quad (3)$$

여기서, ΔV 와 V_o 는 각각 변화된 부피와 초기 부피를 나타내고, α_v 의 값은 체적 계수이다. 많은 재료에서 α_v 의 값은 비등방성을 나타낸다. 즉, α_v 의 값은 측정하는 결정 방향에 따라 달라진다. 그러나 열팽창이 등방적으로 일어나는 재료에서는 α_v 가 $3\alpha_l$ 와 비슷한 값을 나타낸다.

원자적 관점에서 열팽창은 원자간 평균 거리의 증가를 반영한다. 이 현상은 고체 재료에서 위치 에너지 대 원자간 거리 곡선 (그림 1a 참조)을 살펴봄으로써 가장 잘 이해할 수 있다. 곡선은 위치 에너지 골 (potential energy trough) 모양을 나타내고

있다. 0K에서 원자간 평형 거리 r_0 는 위치 에너지의 최소값에 해당한다. 보다 높은 온도(T_1, T_2, T_3, \dots)로 계속적으로 가열시키는 것은 진동 에너지를 E_1, E_2, E_3, \dots 로 높여 주고 있다. 한 원자의 평균 진동 진폭은 각 온도에서의 골 넓이에 해당하며, 평균 원자간 거리는 평균 위치에 의하여 나타나고, 이 평균 위치는 온도의 증가에 따라 r_0, r_1, r_2, \dots 로 증가하고 있다.

열팽창은 온도의 증가에 따라 증가되는 원자 진동 진폭에 의하기보다는 위치 에너지 골의 비대칭적 곡선에 의해 일어난다. 그림 1b에서 보는 것과 같은 대칭적 위치 에너지 곡선에서는 진동 에너지가 증가함에 따라 원자간 거리가 변화가 없으므로, 열팽창은 일어나지 않는다.

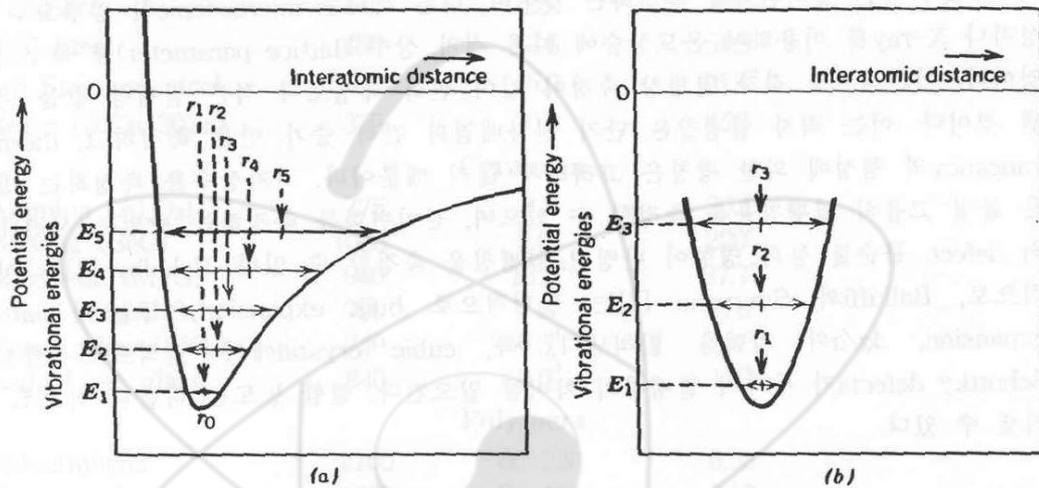


Fig. 1 Potential Energy versus Interatomic Distance

금속, 세라믹, 폴리머의 모든 종류의 재료는 원자 결합 에너지가 크면 클수록 이러한 위치 에너지 골은 더욱더 좁아진다. 결과적으로 온도 증가에 따라 원자간 거리의 증가는 보다 낮아져 작은 α_1 의 값을 보여 준다. 따라서 결합에너지가 크면 클수록 녹는점은 높아지고 열팽창은 줄어든다. 여러 가지 재료에 대한 열팽창 선형 계수의 값들이 표 1에 나타나 있다. 온도 의존성을 살펴보면, 열팽창 계수의 값은 온도 증가에 따라 증가하며, 이러한 열팽창 계수는 0K 근처에서 특히 빠르게 증가한다.

표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 몇 가지 일반적 금속의 열팽창 계수는 $5.0 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6} (\text{C}^{-1})$ 의 범위에 걸쳐 나타나 있다. 어떤 경우는 온도 변화에 따라 높은 부피의 안정성이 요구된다. 이러한 요구에 따라 α_1 이 $1 \times 10^{-6} (\text{C}^{-1})$ 정도의 값을 가지는 철-니켈 합금과 철-코발트 합금 계열들이 개발되었다. 이런 합금 중 하나는 파이렉스 유리 (Pyrex glass)와 접합된 합금에 온도 변화가 가해질 때 접합부에서 발생하는 열응력과 이에 의하여 일어날 수 있는 파괴를 피하기 위해서 고안되었다.

세라믹 재료는 비교적 강한 원자간 결합을 이루고 있다. 이같은 사실은 낮은 열팽

창 계수에서 반영되고 있으며, 이 값들은 전형적으로 약 $0.5 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6} (\text{C})^{-1}$ 범위에 걸쳐 있다. 정육각형 결정 구조로 이루어진 비정질 세라믹의 α_1 은 등방적인 값을 나타낸다. 그 외의 구조를 가진 세라믹의 경우는 비등방성을 띠고 있다. 실제 어떤 세라믹은 가열시 어떤 결정 방향으로 팽창이 일어나고, 다른 방향으로는 수축이 일어나는 비등방성을 보이고 있다. 무기질 비정질의 경우는 팽창 계수가 조성에 따라 변한다. 용융 실리카 (고순도 SiO_2 유리)는 지극히 적은 열팽창 계수인 $0.5 \times 10^{-6} (\text{C})^{-1}$ 의 값을 가지고 있다. 이러한 사실은 원자 간 팽창이 비교적 적은 변화를 일으키는 낮은 원자 충전 밀도를 용융 실리카가 가지고 있기 때문인 것으로 설명되고 있다. 용융 실리카에 불순물의 첨가는 팽창 계수를 증가시킨다.

열팽창 연구는 크게 두 가지로 나누어진다. 하나는 macroscopic한 방법으로 시편의 온도에 따른 길이변화를 측정하는 것이며, 다른 하나는 microscopic한 방법으로 중성자나 X-ray를 이용하여 온도상승에 따른 격자 상수 (lattice parameter)를 측정하는 것이다. 이론적으로 격자 열팽창 측정이 길이 변화 측정보다 적은 열팽창 값을 나타낼 것이다. 이는 격자 열팽창은 단지 원자배열의 간격 증가만을 측정하고, thermal vacancy의 형성에 의한 팽창은 고려하지 않기 때문이다. 격자상수를 측정하는 방법은 물질 고유의 열팽창율을 측정할 수 있으며, 길이변화를 측정하는 방법은 시편내부의 defect, 불순물 등의 영향이 반영된 열팽창을 측정할 수 있다. Eshelby [1]는 이론적으로, Balluffi와 Simmons [2]는 실험적으로 bulk expansion, $\Delta l/l$ 과 lattice expansion, $\Delta a/a$ 의 차이를 밝혀냈다. 즉, cubic crystal에서 열적으로 생성된 Schottky defects가 두가지 열팽창의 차이를 일으킨다. 결합 농도는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta N/N = 3(\Delta l/l - \Delta a/a) \quad (4)$$

또한 Boltzmann 관계식에 의해 온도의 함수로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta N/N = \nu B \exp(-W/kT) \quad (5)$$

Table 1 Thermal Properties of Various Materials

<i>Material</i>	C_p (J/kg-K) ^a	α_l [(°C) ⁻¹ ×10 ⁻⁶] ^b	k (W/m-K) ^c	L [g-W/(K) ² ×10 ⁻⁸]
Metals				
Aluminum	900	23.6	247	2.24
Copper	386	16.5	398	2.27
Gold	130	13.8	315	2.52
Iron	448	11.8	80.4	2.66
Nickel	443	13.3	89.9	2.10
Silver	235	19.0	428	2.32
Tungsten	142	4.5	178	3.21
1025 Steel	486	12.5	51.9	-
316 Stainless steel	502	16.0	16.3 ^d	-
Brass (70Cu-30Zn)	375	20.0	120	-
Ceramics				
Alumina (Al ₂ O ₃)	775	8.8	30.1	-
Beryllia (BeO)	1050 ^d	9.0 ^d	220 ^e	-
Magnesia (MgO)	940	13.5 ^d	37.7 ^e	-
Spinel (MgAl ₂ O ₄)	790	7.6 ^d	15.0 ^e	-
Fused silica (SiO ₂)	740	0.5 ^d	2.0 ^e	-
Soda-Lime glass	840	9.0 ^d	1.7 ^e	-
Polymers				
Polyethylene	2100	60-220	0.38	-
Polypropylene	1880	80-100	0.12	-
Polystyrene	1360	50-85	0.13	-
Polytetrafluoroethylene (Teflon)	1050	135-150	0.25	-
Phenol-formaldehyde (Bakelite)	1650	68	0.15	-
Nylon 6,6	1670	89-90	0.24	-
Polyisoprene	-	220	0.14	-

^a To convert to cal/g-K, multiply by 2.39×10⁻⁴; to convert to Btu/lb_m-°F, multiply by 2.39×10⁻⁴

^b To convert to (°F)⁻¹, multiply by 0.56

^c To convert to cal/s-cm-K, multiply by 2.39×10⁻³; to convert to Btu/ft-h-°F, multiply by 0.578

^d Value measured at 100°C

^e Mean value taken over the temperature range 0-1000°C

3. 산화물 핵연료의 열팽창 특성 자료 분석

3.1 자료 종합

본 연구에서 검토한 자료들을 종합하면 다음과 같다. 여기서 a 와 α 는 UO_2 의 격자상수와 평균 선 열팽창 계수를 나타낸다.

Table 2. List of reviewed data

Researcher	Material	Method	Temp. K	Remark
Gronvold[3]	$UO_2 \sim U_3O_8$	XRD	293~1219	L.P. of UO_2 diminish with increasing oxygen content up to the composition $UO_{2.25}$ $a = 0.54704 \text{ nm (293 K)}$ $\alpha = 10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} (20 \sim 946 \text{ }^\circ\text{C})$
Burdick[4]	UO_2		300~1533	
Lambertson[5]	UO_2		291~1223	
Conway[6]	UO_2	Micrometer	1273~2523	
Ferguson[7]	$UO_{2.235}$	XRD	~1300	
Roth[8]	$UO_{2.08}, UO_{2.24}$ $PuO_2,$ $(U, Pu)O_2,$	XRD	~1473	
Baldock[9]	$UO_{1.991},$ $UO_{1.984}$	XRD	293~2573	$a = 0.54704 \text{ nm (296 K)}$ $\alpha = 10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} (20 \sim 2300 \text{ }^\circ\text{C})$ $\alpha = 10.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} (20 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C})$
Tokar[10]	PuO_2	Bulk	298~1693	
Lorenzelli[11]	$(U,Pu)O_{1.939}$ $(U,Pu)O_{1.954}$ $(U,Pu)O_{1.992}$	Bulk	298~1573	
Albinati[12]	UO_2	Neutron Diffraction	293~1733	$a = 0.5471 \text{ nm (293 K)}$
Hutchings[13]	UO_2, ThO_2	Neutron Diffraction	293~2930	$a = 0.5470 \text{ nm (293 K)}$

Table 2. List of reviewed data(continued)

Researcher	Material	Method	Temp. K	Remark
Martin[14]	UO ₂ , UO _{2+x} (U,Pu)O ₂ , (U,Pu)O _{2+x}	Review	273~3120	Recommended eq. for UO ₂ may be employed to describe the thermal expansion in UO _{2+x} and (U,Pu)O ₂ $\alpha = 10.38 \times (1 + 3.98x)$
Harding[15]	UO ₂ , UO _{2+x} (U,Pu)O ₂ , (U,Pu)O _{2+x}	Review	273~3120	L.P. of UO ₂ : 0.54704 nm at 273 K ρ of UO ₂ : 10.963 Mg/m ³ at 273 K α of UO _{2+x} : 0.54691-0.0112 x
Momin[16]	UO ₂ +F.P. (U,Th)O ₂ +F.P.	XRD	291~1223	(UO ₂ +F.P.) \Rightarrow decrease the L.P. (UO ₂ +Ln ₂ O ₃) \Rightarrow increase the C.T.E \Rightarrow reduce bonding E (UO ₂ +Ln ₂ O ₃ +ZrO ₂ +MO) \Rightarrow decrease the C.T.E \Rightarrow increase bonding E $\alpha = 0.5469$ nm (293 K) $\alpha = 10.8 \times 10^6$ K ⁻¹ (25~1327 °C)
Yamashita [17]	ThO ₂ , UO ₂ , NpO ₂ , PuO ₂ ,	XRD	~1300	The C.T.E of actinide dioxides are in inverse relation to their melting point T.E. of UO ₂ is similar to that of PuO ₂ $\alpha = 0.54699$ nm (293 K)
Yamashita[18]	Np _y U _{1-y} UO ₂	XRD	~1273	
Fink[19]	UO ₂	Review	~1473	Recommend eq. by Slagle in 1981 Recommend eq. by Martin in 1981
Anthony[samy [20]	U _y Th _{1-y} UO ₂	XRD	~1973	
Tyaggi[21]	ThO ₂ , ThO ₂ -2%UO ₂	XRD	~1473	
Popov[22]	UO ₂ , MOX	Review		Recommend eq. by Martin
Carbajo[23]	UO ₂ , UO _{2+x} (U,Pu)O ₂ , (U,Pu)O _{2+x}	Review		Recommend eq. by Martin
Kang[24]	UO ₂ , Simulated Spent Fuel	Neutron	293~1273	$\alpha = 0.54719$ (293 K) $\alpha = 10.47 \times 10^6$ K ⁻¹ (298~1273 K)

3.2 격자상수

가. UO_2 의 격자상수

UO_2 의 격자상수는 Gronvold [3], Baldoock [9], Albinati [12], Hutchings [13], Momin [16], Yamashita [17] 및 Kang [24] 등에 의해 연구되었다. 293 K에서 격자상수는 여러 연구결과를 평균하여 0.54703 nm를 얻었다. 각 연구원의 측정결과와 평균값의 최대 편차는 약 0.02% 정도에 불과할 정도로 꽤 정확한 측정이 이루어진 것으로 나타났다. 따라서 293 K의 온도에서 격자상수는 다음과 같이 추천할 수 있다.

$$\text{Lattice Parameter of } UO_2 \text{ at } 293 : 0.54703 \text{ nm} \quad (6)$$

그림 2는 온도에 따른 격자상수의 변화를 나타낸 것이다. 약 1700 K까지는 여러 연구결과가 비슷하게 나타났으나 그 이상의 온도에서는 Hutchings [13]의 데이터와 Gronvold [3]의 데이터가 차이를 보이는 것으로 나타났다. 이처럼 상온에서 거의 유사한 결과를 보였으나 고온의 영역에서 상이함을 나타내는 것은 pyrometer를 이용한 온도 측정의 부정확 때문으로 생각된다. 각 연구들의 데이터를 종합하여 fitting한 결과 온도에 따른 격자상수의 변화는 다음 식으로 추천할 수 있다.

$$a_{UO_2} = 0.54476 + 7.85795 \times 10^{-6}T - 2.682 \times 10^{-9}T^2 + 9.6918 \times 10^{-13}T^3 \pm 4.9892 \times 10^{-4} \quad (7)$$

나. UO_{2+x} 의 격자상수

UO_{2+x} 의 격자상수는 Gronvold [3], Ferguson [7] 및 Roth [8] 등에 의해 연구되었다. 그림 3은 온도에 따른 UO_{2+x} 의 격자상수 변화를 나타낸 것이다. Gronvold [3]의 실험결과에서 O/U 비가 증가할 수록 격자상수는 줄어드는 것으로 나타났으나, Roth 등 [9]의 결과에 의하면 $UO_{2.24}$ 와 $UO_{2.08}$ 의 차이는 거의 없는 것으로 나타났다. Gronvold [3]가 측정한 $UO_{2.25}$ 와 Ferguson과 Street [7]가 측정한 $UO_{2.235}$ 를 제외한 대부분 UO_{2+x} 의 격자상수는 UO_2 와 비교해서 약간 작게 나타났다. 293 K에서 UO_{2+x} 의 격자 상수를 다음과 같이 Harding 등 [15]의 식을 이용하여 추천할 수 있다.

$$a_{UO_{2+x}} = 0.54691 - 0.0112 x, \text{ nm}, \quad x \leq 0.25 \quad (8)$$

여기서 x는 stoichiometric과의 차이를 나타낸다.

$UO_{2.05} \sim UO_{2.20}$ 의 온도에 따른 격자상수 변화는 다음과 같이 하나의 식을 추천할 수 있다.

$$a_{\text{UO}_{2+x}} = 0.54528 + 5.0442 \times 10^{-6} T + 3.799 \times 10^{-10} T^2 - 3.24184 \times 10^{-15} T^3 \pm 3.105 \times 10^{-4} \quad (9)$$

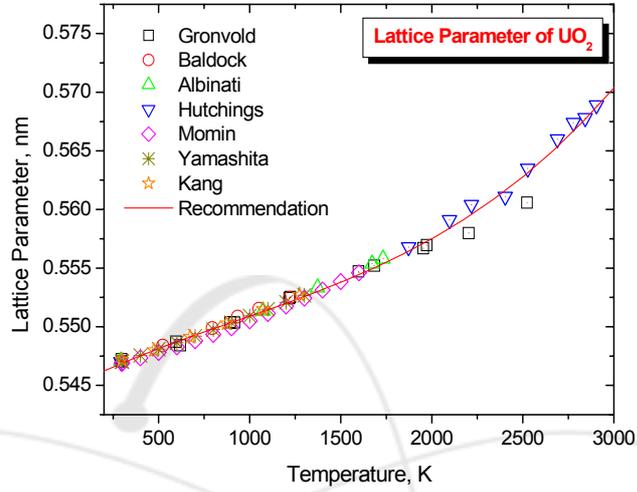


Fig. 2. Lattice parameters of UO_2 as a function of temperature.

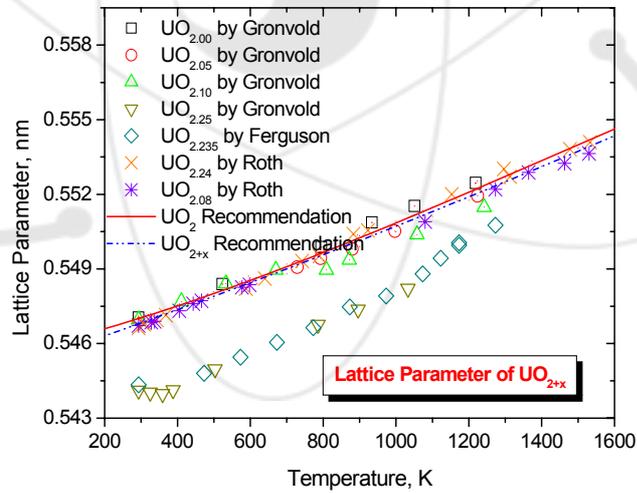


Fig. 3. Lattice parameters of UO_{2+x} as a function of temperature.

다. 혼합 핵연료의 격자상수

MOX의 격자상수는 Roth 등 [8]와 Yamashita 등 [17]에 의해 연구되었다. 그림 4는 Roth 등 [8]이 측정한 273 K에서 혼합핵연료의 격자상수를 Pu의 농도를 변수로 하여 그린 것이다. PuO₂는 UO₂에 진 범위에 걸쳐서 완전 고용되며, Vegard 법칙을 잘 따르는 것으로 나타났다. Pu의 농도에 따른 혼합핵연료의 격자상수는 다음의 식으로 추천할 수 있다.

$$a = 0.54662 - 7.469 \times 10^{-5} c \pm 1.75414 \times 10^{-4}, \text{ nm} \quad (10)$$

여기서 c는 Pu의 wt%, 마지막 항은 표준편차를 나타낸다.

그림 5는 온도에 따른 PuO₂의 격자상수를 나타낸 것이다. PuO₂의 온도에 따른 격자상수는 Yamashita 등 [17]이 구한 식을 추천하여 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$a = 0.5381 + 4.452 \times 10^{-6} T + 0.7184 \times 10^{-9} T^2 + 0.199 \times 10^{-13} T^3 \pm 3.7 \times 10^{-5} \quad (11)$$

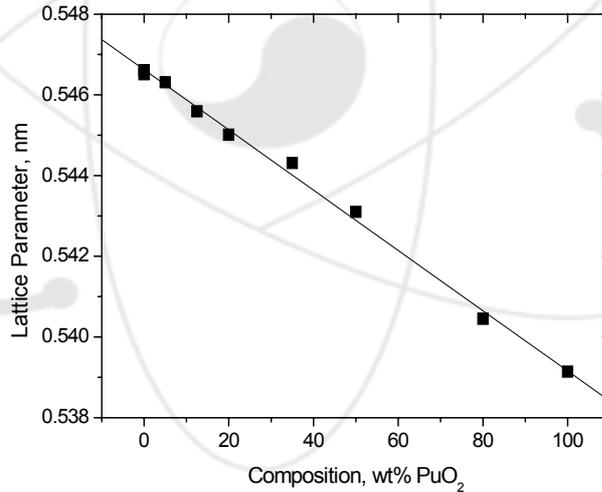


Fig. 4. Lattice parameters of PuO₂ as a function of contents of Pu

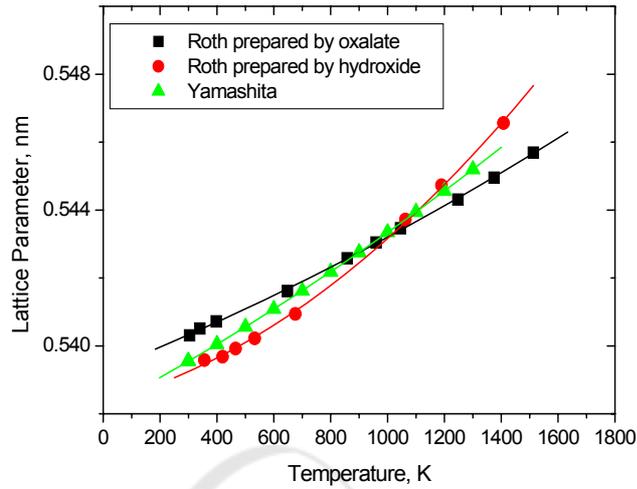


Fig. 5. Lattice parameters of PuO_2 as a function of temperature

라. 모의 사용후핵연료의 격자상수

Kang 등 [24]은 중성자회절을 이용하여 모의 사용후핵연료의 격자상수를 측정하였다. 그림 6은 상온에서 연소도에 따른 격자상수의 변화를 나타낸 것이다. 자료가 충분하지 않고, Une [25]등과 Cobo [26]등의 자료는 산화상태가 명확하지 않으나, Lucuta [27] 등의 자료는 Stoichiometry 조건이 명시되어 있다. 따라서 본 연구에서는 Lucuta 등의 자료를 이용하여 연소도에 따른 격자상수 변화를 다음의 식으로 추천한다.

$$a = 0.54706 - 1.08482 \times 10^{-4} B + 3.56457 \times 10^{-6} B^2 \pm 1.0356 \times 10^{-5} \quad (12)$$

여기서 B는 연소도(at%)를 나타낸다.

그림 7은 Kang 등이 구한 온도에 따른 연소도 2.0 at%의 모의 사용후핵연료의 격자상수 변화를 나타낸 것이다. 온도에 따른 격자상수에 대한 자료가 부족하여 Kang 등이 제시한 값을 본 연구에서 추천한다.

$$a = 0.5457 + 2.4573 \times 10^{-6} T + 3.9616 \times 10^{-9} T^2 - 1.3411 \times 10^{-12} T^3 \quad (13)$$

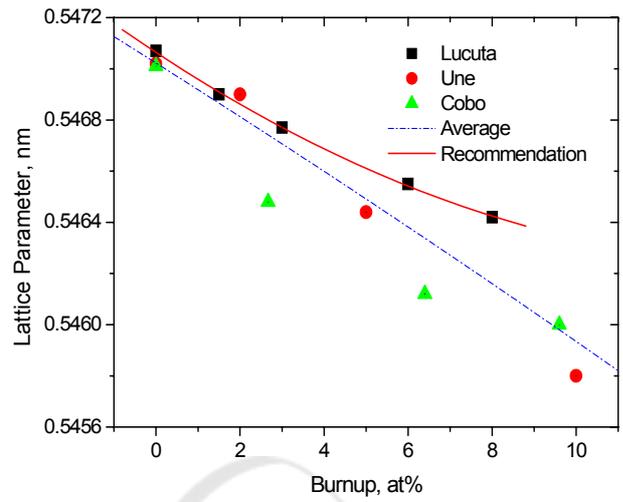


Fig. 6. Lattice parameters of SIMFUEL as a function of burnup

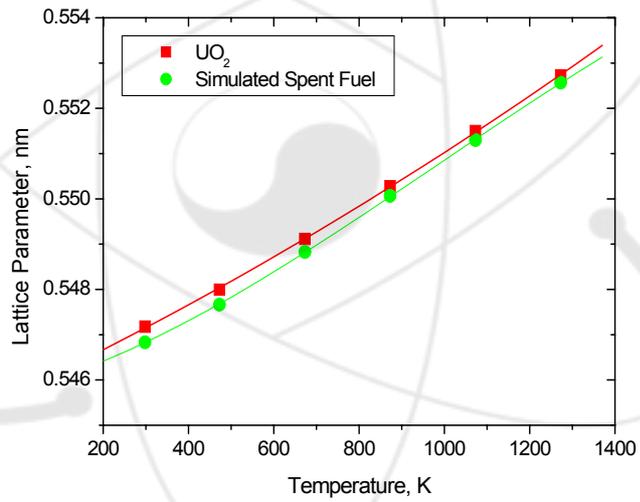


Fig. 7. Lattice parameters of SIMFUEL as a function of temperature

3.3 열팽창

가. UO₂의 열팽창

UO₂의 열팽창에 관한 연구는 Gronvold [3], Burdick [4], Lambertson [5], Conway [6], Baldock [9], Albinati [12], Hutchings [13], Yamashita [17], Kang [24] 등에 의해 수행되었다. 그림 8은 UO₂의 열팽창을 나타낸 것이다. Martin [14]은 기존의 자료들을 검토하여 최적의 식을 제시하였다. 그는 923 K 이하의 온도범위와 그 이상의 온도범위로 나누어 열팽창식을 제시하였다. 또한 격자상수를 이용하여 구한 열팽창과 길이변화를 측정된 열팽창간의 차이의 원인이 되는 Schottky defects의 영향은 2523 K까지는 무시할 수 있다고 하였다. Harding [15], Popov [22], Fink [19] 및 Carbajo [23] 등도 여러 열물성을 검토한 보고서등을 통해 Martin의 모델을 추천하였다. 본 연구에서는 온도구간을 나누지 않고 하나의 식으로 열팽창에 관한 모델을 다음과 같이 추천한다.

$$dL/L_0, \% = -0.35735 + 0.00123T - 2.89486 \times 10^{-7}T^2 + 1.29937 \times 10^{-10}T^3 \pm 0.07611 \quad (14)$$

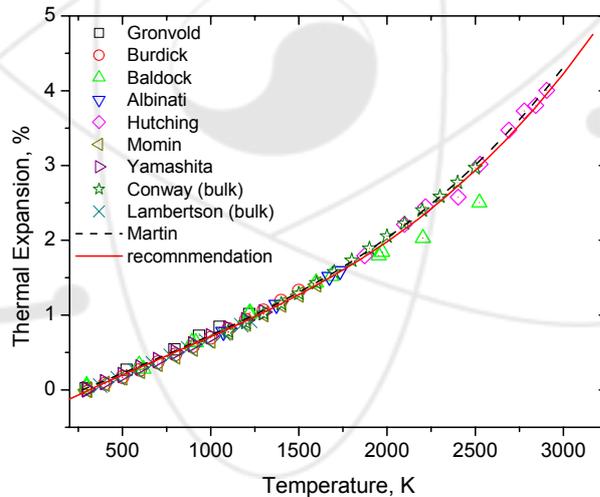


Fig. 8. Thermal expansion of UO₂ as a function of temperature

나. UO_{2+x} 의 열팽창

UO_{2+x} 의 열팽창에 관한 연구는 Gronvold [3], Ferguson [7] 및 Roth [8] 등에 의해 연구가 수행되었다. Martin [14]은 UO_{2+x} 의 데이터가 UO_2 의 오차 범위 안에 있기 때문에 UO_2 의 열팽창 모델식을 1520 K 까지의 온도범위에서 x 가 0.0~0.13 및 0.235~0.25 범위의 UO_{2+x} 의 열팽창에도 적용할 수 있다고 발표했다. 본 연구에서는 다음과 같이 UO_{2+x} 의 열팽창에 관한 모델식을 추천한다.

$$dL/L_0, \% = -0.1064 + 1.1005 \times 10^{-4}T + 1.1042 \times 10^{-6}T^2 - 3.7096 \times 10^{-10}T^3 \pm 0.07047 \quad (15)$$

그림 9는 UO_{2+x} 의 열팽창을 나타낸 것이다. Martin의 UO_2 에 관한 열팽창식과 본 연구에서 제시한 UO_2 에 관한 모델식 및 UO_{2+x} 의 모델식이 매우 유사한 값을 나타내고 있다.

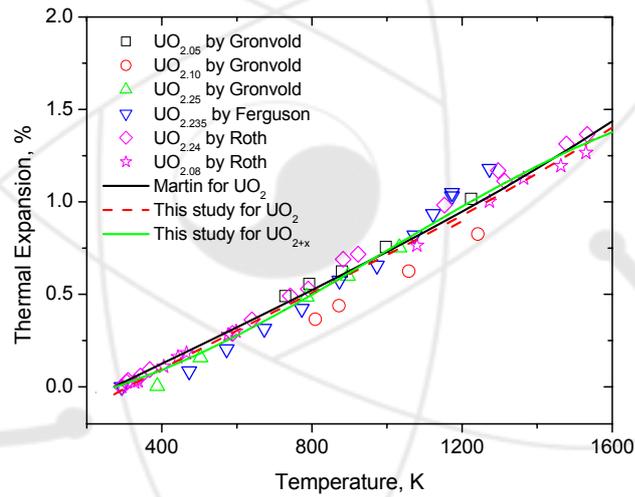


Fig. 9. Thermal expansion of UO_{2+x} as a function of temperature

다. 혼합 핵연료의 열팽창

혼합 핵연료의 열팽창 연구는 Roth [8], Tokar [10], Lorenzelli [11], Yamashita [17] 등에 의해 수행되었다. 그림 10은 PuO_2 의 열팽창을 나타낸 것이다. PuO_{2-x} 의 열팽창이 PuO_2 보다 크게 나타났다. 그림 11은 $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ 의 열팽창을 나타낸 것이다. Martin [14]은 Pu의 농도가 25%까지의 혼합 핵연료에도 UO_2 의 열팽창 모델과 같은 모델이 2300 K 까지의 범위에서 적용될 수 있다고 발표했다. 그는 Hypostoichiometric 혼합 핵연료의 경우 293~1273 K의 온도 범위에서 다음의 식을 제시하였다.

$$a = 10.38 (1 + 3.98 x) \quad (16)$$

여기서 x는 stoichiometric과의 차이를 나타낸다.

본 연구에서는 PuO_2 의 열팽창 식을 다음과 같이 추천한다.

$$\begin{aligned} dL/L_0, \% = & -0.2094 + 6.1586 \times 10^{-4} T + 3.5083 \times 10^{-7} T^2 - 4.9195 \times 10^{-11} T^3 \\ & \pm 0.01924 \end{aligned} \quad (17)$$

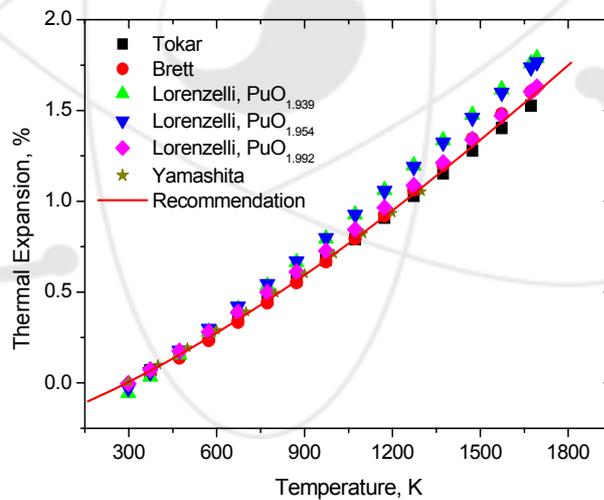


Fig. 10. Thermal expansion of PuO_2 as a function of temperature

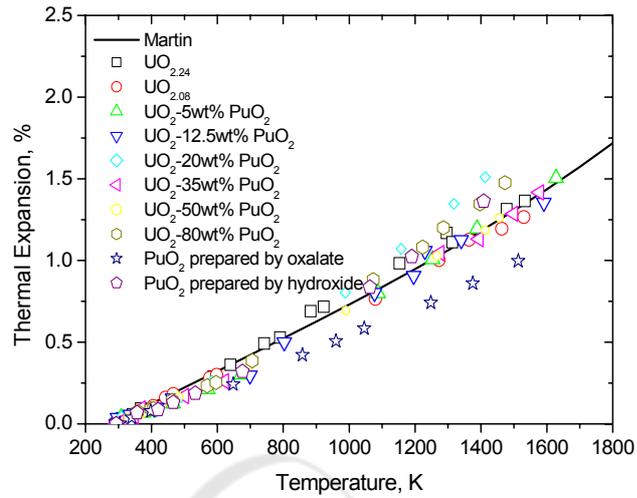


Fig. 11. Thermal expansion of (U, Pu)O₂ as a function of temperature

라. 모의 사용후핵연료의 열팽창

모의 사용후핵연료의 열팽창 관련 연구는 Kang [24] 등에 의해 수행되었다. 그림 12는 모의 사용후핵연료의 열팽창을 나타낸 것이다. 500 K 이하의 저온 영역에서는 UO₂와 거의 비슷한 열팽창을 보이나 온도가 증가할 수록 모의 사용후핵연료의 열팽창이 더 크게 나타났다. 이는 UO₂내에 고용된 원소들로 인해 결합력이 줄어들었기 때문으로 생각된다. 모의 사용후핵연료의 열팽창은 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$dL/L_0, \% = -0.193 + 4.494 \times 10^{-4}T + 7.245 \times 10^{-7}T^2 - 2.453 \times 10^{-10}T^3 \pm 0.0045 \quad (18)$$

3.4 밀도변화

293 K에서 이론 밀도는 293 K에서의 격자상수 0.54703 nm를 이용하여 다음과 같이 추천한다.

$$\rho_{293} = 10.955 \text{ kg/m}^3 \quad (19)$$

그림 13은 격자상수를 이용하여 온도변화에 따른 이론 밀도 변화를 나타낸 것이다. UO_2 와 UO_{2+x} 는 매우 유사한 밀도 변화를 나타내고 있다. 온도에 따른 이론밀도 변화는 다음과 같이 온도의 함수로 나타낼 수 있다.

for UO_2

$$\rho_T = 11.0909 - 4.6967 \times 10^{-4} T + 1.5922 \times 10^{-7} T^2 - 5.4906 \times 10^{-11} T^3 \pm 1.40474 \times 10^{-4} \quad (20)$$

for UO_{2+x}

$$\rho_T = 11.0611 - 3.0697 \times 10^{-4} T - 1.7444 \times 10^{-7} T^2 + 9.7400 \times 10^{-11} T^3 \pm 1.0213 \times 10^{-7} \quad (21)$$

for PuO_2

$$\rho_T = 11.7642 - 2.9143 \times 10^{-4} T - 4.3242 \times 10^{-8} T^2 + 8.1347 \times 10^{-13} T^3 \pm 7.7603 \times 10^{-6} \quad (22)$$

그림 14는 본 연구에서 추천한 열팽창 모델을 이용하여 구한 온도에 따른 밀도변화를 나타낸 것이다. 293 K에서의 밀도에 대한 상대밀도를 나타낸 것이다. 약 2200 K까지는 UO_2 와 PuO_2 의 상대 밀도 변화가 유사하게 나타났으나 그이상의 온도에서는 UO_2 의 밀도감소가 크게 나타났다. 모의 사용후핵연료가 가장 큰 밀도감소를 나타내고 있으며, 온도에 따른 밀도감소는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

for UO_2

$$\rho_T = 1.009 - 3.2437 \times 10^{-8} T + 5.3506 \times 10^{-9} T^2 - 2.8472 \times 10^{-12} T^3 \pm 1.4900 \times 10^{-4} \quad (23)$$

for PuO_2

$$\rho_T = 1.0065 - 1.9272 \times 10^{-5} T - 9.6774 \times 10^{-9} T^2 + 1.5294 \times 10^{-12} T^3 \pm 2.2515 \times 10^{-5} \quad (24)$$

for Simulated fuel

$$\rho_T = 1.0101 - 2.9131 \times 10^{-5} T - 7.5948 \times 10^{-9} T^2 + 1.5373 \times 10^{-12} T^3 \pm 2.1078 \times 10^{-4} \quad (25)$$

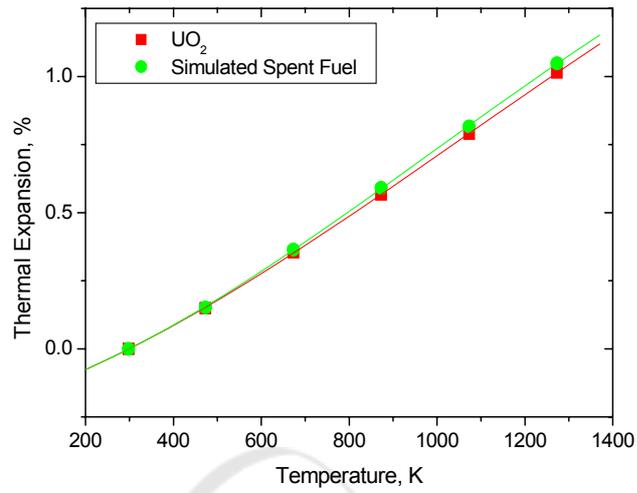


Fig. 12. Thermal expansions of simulated fuel and UO_2 as a function of temperature.

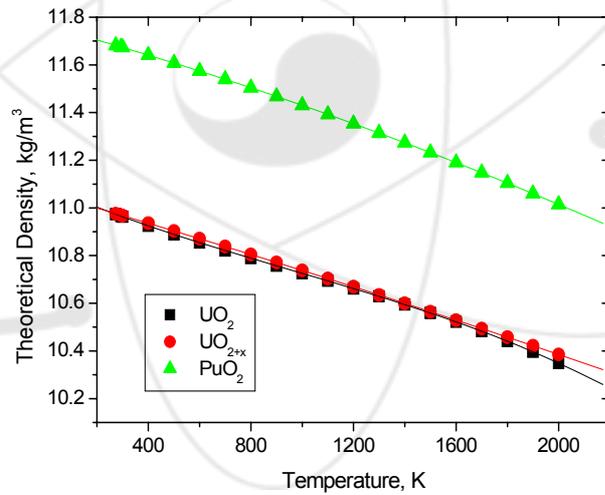


Fig. 13. Theoretical density of UO_2 , UO_{2+x} and PuO_2 as a function of temperature

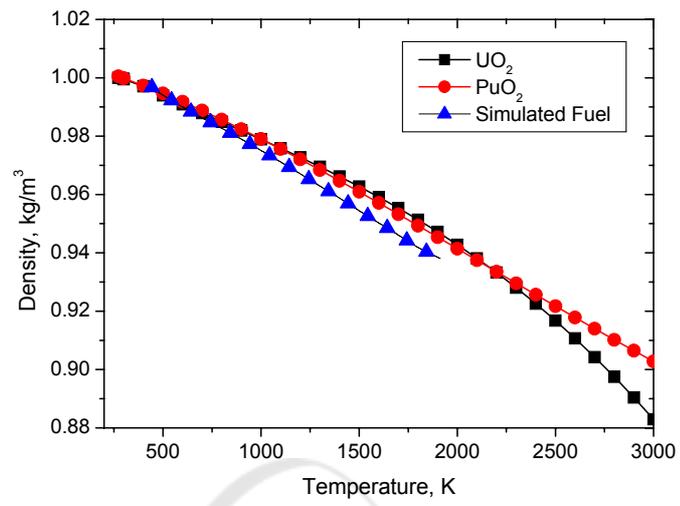
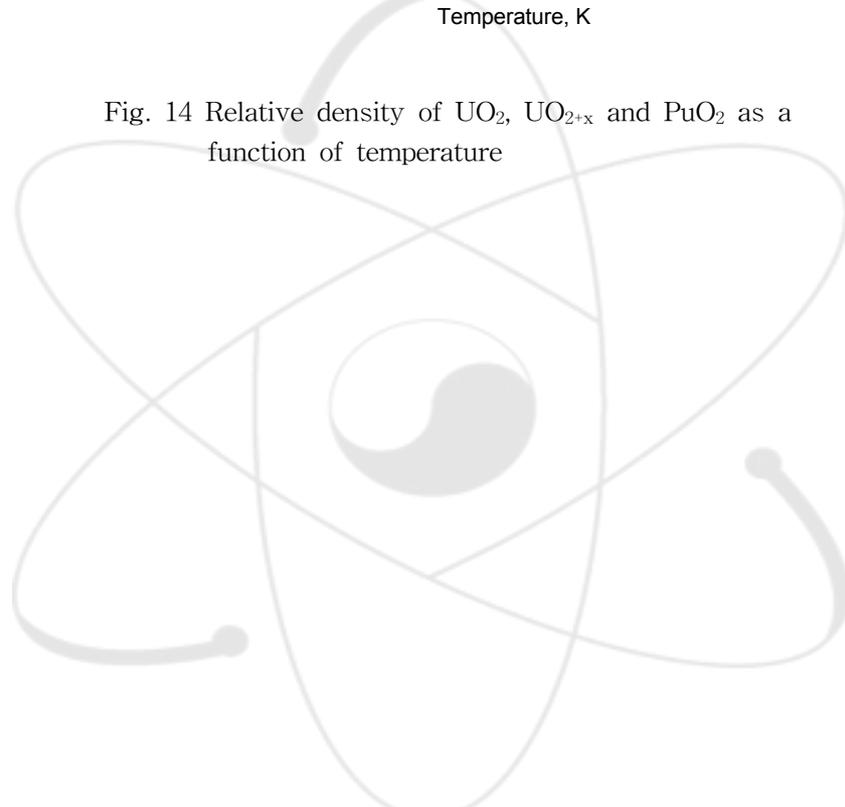


Fig. 14 Relative density of UO₂, UO_{2+x} and PuO₂ as a function of temperature



4. 결론

UO₂ 핵연료, (U, Pu)O₂ 및 모의 사용후핵연료의 열팽창에 관한 자료들을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 293 K에서 UO₂의 격자상수는 0.54703 nm이며, 이때의 이론 밀도는 10.955 g/cc이다.
2. UO_{2+x}의 격자상수는 $x \leq 0.25$ 의 범위에서 $a_{UO_{2+x}} = 0.54691 - 0.0112x$ (nm)로 나타낼 수 있으며 이를 이용하여 이론밀도를 구할 수 있다.
3. UO₂와 PuO₂의 온도에 따른 격자상수는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

for UO₂

$$a_{UO_2} = 0.5448 + 7.85795 \times 10^{-6} T - 2.682 \times 10^{-9} T^2 + 9.6918 \times 10^{-13} T^3 \pm 4.9892 \times 10^{-4}$$

for PuO₂

$$a_{PuO_2} = 0.5381 + 4.452 \times 10^{-6} T + 0.7184 \times 10^{-9} T^2 + 0.199 \times 10^{-13} T^3 \pm 3.7 \times 10^{-5}$$

4. 온도에 따른 격자상수를 이용한 이론밀도변화는 다음과 같다.

for UO₂

$$\rho_T = 11.0909 - 4.6967 \times 10^{-4} T + 1.5922 \times 10^{-7} T^2 - 5.4906 \times 10^{-11} T^3 \pm 1.4047 \times 10^{-4}$$

for PuO₂

$$\rho_T = 11.7642 - 2.9143 \times 10^{-4} T - 4.3242 \times 10^{-8} T^2 + 8.1347 \times 10^{-13} T^3 \pm 7.7603 \times 10^{-6}$$

5. 열팽창 모델에 대해 온도의 함수로 다음과 같이 나타내었다.

for UO₂

$$dL/L_0, \% = -0.3574 + 0.0012T - 2.8949 \times 10^{-7} T^2 + 1.2994 \times 10^{-10} T^3 \pm 0.0761$$

for PuO₂

$$dL/L_0, \% = -0.2094 + 6.1586 \times 10^{-4} T + 3.5083 \times 10^{-7} T^2 - 4.9195 \times 10^{-11} T^3 \pm 0.0192$$

6. 이상의 결과는 핵연료의 성능평가에 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. J. D. Eshelby, J. App. Phys. 31 (1954) 2284
2. R. W. Balluffi and R. O. Simmons, J. App. Phys. 31 (1960) 2284
3. F. Gronvold, J. Inorganic and Nuclear Chemistry, 1 (1955) 357
4. Burdick and Parker, J. Am. Ceram. Soc. 39 (1956) 181
5. W. A. Lambertson and J. H. Handwerk, USAEC Report, ANL-5053 (1956)
6. J.B. Conway and R.M. Fined, Trans. Am. Nucl. Soc. 6 (1963) 153.
7. I.F. Ferguson and R.S. Street, Harwell memo AERE M 1192 (1963).
8. J. Roth, M.E. Hubert, J.R. Cherry and C.S. Caldwell. Trans. Am. Nucl. Soc. 10 (1967) 457.
9. P.J. Baldock, W.E. Spindler and T.W. Baker, J. Nucl. Mater. 18 (1966) 305
10. M. Tokar, A.W. Nutt and T.E. Keenan. Nucl. Technol. 17 (1973) 147.
11. R. Lorenzelli and M. El Sayed Ali, 1. Nucl Mater. 68 (1977) 100.
12. A. Albinati, Acta Cryst. A 36 (1981) 265
13. M.T. Hutchings, J. Chem. Soc, Faraday Trans. 2, 83, (1987) 1083
14. D.G. Martin, J. Nucl. Mater. 152 (1988) 94
15. J.H. Harding, D.G. Martin and P.E. Potter, UKAEA Report EUR-12402 (1981)
16. A.C. Momim, E.B. Mirza and M.D. Mathews, J. Nucl. Mater. 185 (1991) 308
17. T. Yamashita, N. Nitani, T. Tsuji and H. Inagaki, J. Nucl. Mater. 245 (1997) 72
18. T. Yamashita, N. Nitani, T. Tsuji and T. Kato, J. Nucl. Mater. 247 (1997) 90
19. J.K. Fink, J. Nucl. Mater. 279 (2000) 1
20. S. Anthonysamy, G. Panneerselvam, Santanu Bera, S.V. Narasimhan, P.R. and Vasudeva Rao, J. Nucl. Mater. 281 (2000) 15
21. A.K. Tyagi and M.D. Mathews, J. Nucl. Mater. 278 (2000) 123
22. Popov
23. Juan J. Carbajo, Gradyon L. Yoder, Sergey G. Popov and Victor K. Ivanov, J. Nucl. Mater. 299 (2001) 181
24. K.H. Kang, H.J. Ryu, K.C. Song and M.S. Yang, J. Nucl. Mater. 301 (2002) 242
25. K. Une. Y. Tominaga and S. Kashibe. J. Nucl. Sci. Tech. 28(5) (1991) 409.
26. J. Cobos, D. Papaioannou, J. Spino and M. Coquerelle, J. Alloy Comp. 271 (1998) 610
27. P.G. Lucuta, R.A. Verrall, HJ. Matzke and BJ. Palmer, J. Nucl. Mater. 178 (1991) 48

부록. 산화물 핵연료의 열팽창 특성 자료 검토

A-1 Gronvold [3]

Gronvold는 20 ~ 946 °C의 온도 범위에서 UO_2 와 U_3O_8 의 범위의 우라늄 산화물에 대해 XRD (X-ray diffractometer)를 이용하여 격자 상수를 측정하여 격자 열팽창 연구를 수행하였다. $\text{UO}_{2.00}$ 에서 격자 상수는 $a=0.54704$ nm이며, $\text{UO}_{2.20}$ 와 $\text{UO}_{2.25}$ 로 산소의 농도가 증가함에 따라 격자상수는 0.54462와 0.54411 nm로 각각 줄어든다고 발표했다. U_3O_8 은 orthorhombic구조를 갖으며, $a = 0.6717$, $b = 0.3977$ 및 $c = 0.4144$ nm의 격자 상수를 갖는다. 그림A-1은 O/U비에 따른 격자 상수의 변화를 나타낸 것이다. O/U비에 따른 격자 상수의 변화는 자료가 충분하지는 않지만 다음의 모델식으로 나타낼 수 있다.

$$a = 0.57069 - 0.01183 r \pm 5.8635 \times 10^{-5} \text{ nm} \quad (A-1)$$

여기서 r 는 O/U비를 나타낸다.

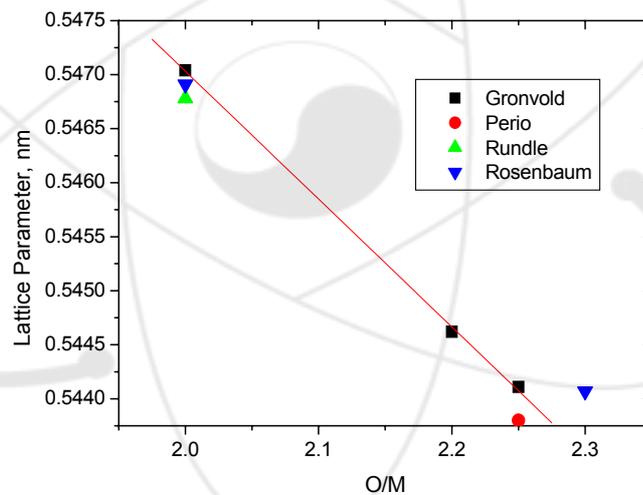


Fig. A-1. Lattice parameter of UO_2 as a function of composition

그림A-2은 온도 변화에 따른 격자 상수의 변화를 나타낸 것이다. 온도가 증가할수록 격자 상수는 커지는 것으로 나타났다. 이는 앞에서 설명한 것처럼 원자와 위치에너지

를 나타내는 에너지골이 비대칭이기 때문인 것으로 생각된다. $UO_{2.00}$, $UO_{2.05}$ 및 $UO_{2.10}$ 은 10.8×10^{-6} 의 평균 열팽창 선형 계수로 온도에 따라 증가하였으며, $UO_{2.25}$ 는 11.6×10^{-6} 의 평균 열팽창 선형 계수를 나타내었다.

그는 자신이 측정한 격자 상수를 이용하여 온도에 따른 격자 상수의 변화를 다음과 같이 나타내었다.

$$UO_{2.00}: \\ a_t = 0.54704[1 + 10.8 \times 10^{-6}(t - 20)] \pm 0.00004 \text{ nm} \quad (A-2-1)$$

$$UO_{2.05}: \\ a_t = 0.54900[1 + 10.8 \times 10^{-6}(t - 460)] \pm 0.00005 \text{ nm} \quad (A-2-2)$$

$$UO_{2.10}: \\ a_t = 0.54902[1 + 10.8 \times 10^{-6}(t - 550)] \pm 0.00004 \text{ nm} \quad (A-2-3)$$

$$UO_{2.25}: \\ a_t = 0.54410[1 + 11.6 \times 10^{-6}(t - 100)] \pm 0.00007 \text{ nm} \quad (A-2-4)$$

여기서 t 는 온도 ($^{\circ}C$)를 나타내며, 마지막 항은 표준 편차를 나타낸다.

그림 A-3는 온도에 따른 격자상수의 변화를 이용하여 격자 열팽창을 도시한 것이다. Martin이 제시한 열팽창 모델도 같이 도시하였다. 열팽창에서 UO_2 의 경우 Martin이 제시한 모델과 유사함을 나타내고 있다. 온도에 따른 격자 열팽창에 관한 모델식을 다음과 같이 제시할 수 있다.

$$UO_{2.00}: \\ \%, \Delta l/l_{293} = -0.31814 + 0.00108 T \pm 0.01208, 293 < T(K) < 1219 \quad (A-3-1)$$

$$UO_{2.10}: \\ \%, \Delta l/l_{293} = -0.48554 + 0.00108 T \pm 0.00525, 809 < T(K) < 1242 \quad (A-3-2)$$

$$UO_{2.25}: \\ \%, \Delta l/l_{293} = -0.43239 + 0.00116 T \pm 0.01201, 388 < T(K) < 1033 \quad (A-3-3)$$

여기서 l_{293} 은 초기 길이로서 293 K에서의 길이를 나타내며, T 는 온도 (K)를 나타내며, 마지막 항은 표준 편차를 나타낸다.

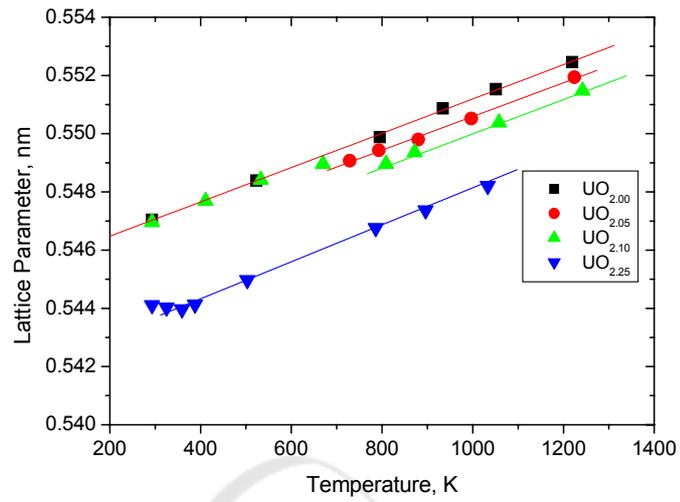


Fig. A-2. Lattice parameter of UO_{2+x} as a function of temperature.

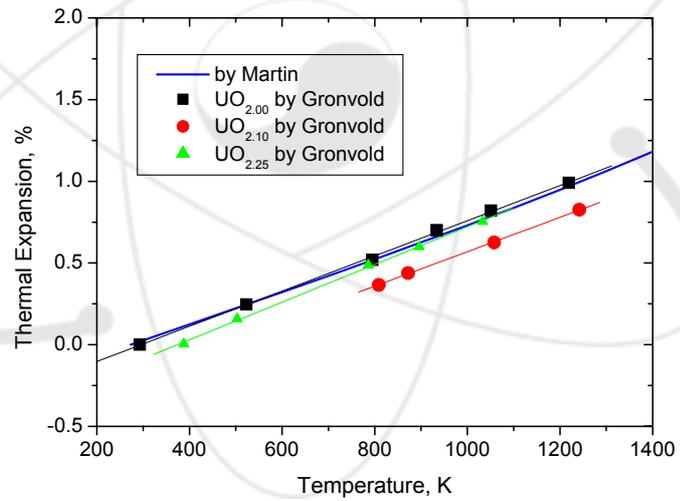


Fig. A-3. Thermal expansion of UO_{2+x} as a function of temperature.

A.2 Burdick and Parker [4]

Burdick과 Parker는 UO_2 시편의 물성시험을 통해서 선 열팽창 특성을 연구하였다. 그들은 시편 제조시 분말의 입도가 열팽창 특성에 미치는 영향이 없는 것으로 발표했다. 그림A-4는 그들이 측정한 데이터와 Martin 및 Gronvold의 데이터를 같이 도시한 것이다. Gronvold의 데이터나 Martin이 제시한 모델보다는 약간 낮게 나타났으나 오차범위에 속하는 것을 알 수 있다.

그들이 제시한 온도에 따른 열팽창 모델은 다음과 같다.

$$\%, \Delta l/l_{27} = 0.03029 + 8.4217 \times 10^{-4}T + 2.1481 \times 10^{-7}T^2 \quad 27 < T(^{\circ}\text{C}) < 1260 \quad (\text{A-4-1})$$

$$\%, \Delta l/l_{300} = -0.2251 + 6.8375 \times 10^{-4}T + 2.2830 \times 10^{-7}T^2 \quad 300 < T(\text{K}) < 1533 \quad (\text{A-4-2})$$

여기서 위의 식은 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도단위, 아래 식은 K의 온도단위를 기반으로 구한 식이다.

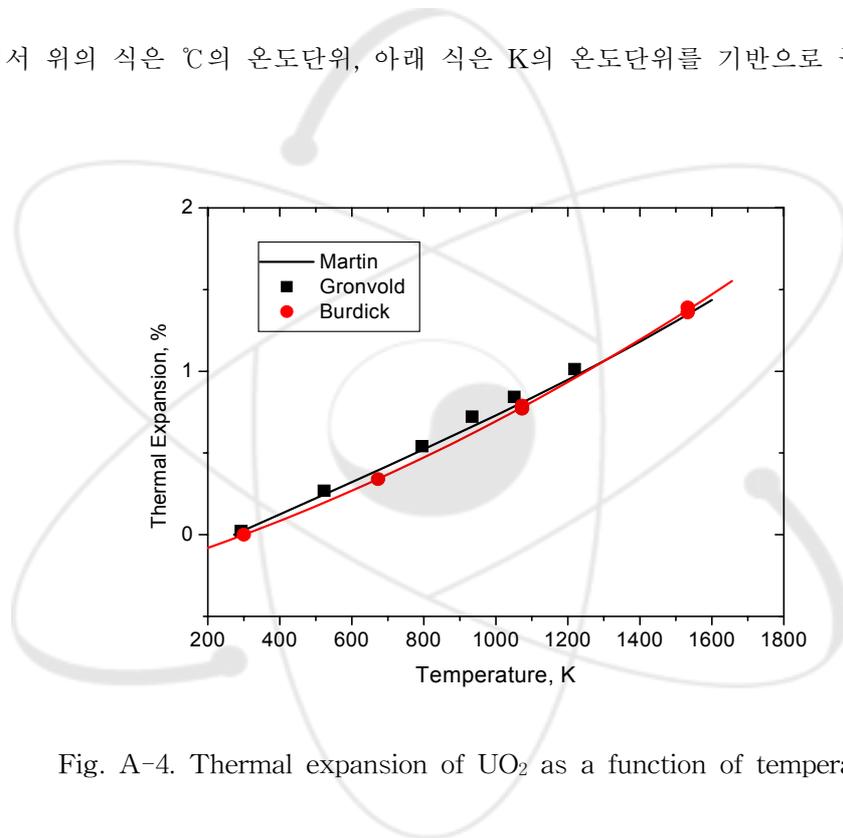


Fig. A-4. Thermal expansion of UO_2 as a function of temperature.

A.3 Lambertson and Handwerk [5]

Lambertson과 Handwerk 등은 291~1223 K의 온도범위에서 UO_2 의 열팽창을 연구하였다. 그들은 100~800 K의 온도범위에서 열팽창은 선형적으로 증가하였으나 그이상의 온도에서는 약간 증가하는 것으로 나타났다. 평균 열팽창 선형계수는 10×10^{-6} K/cm 으로 나타났다. 그림 A-5은 온도에 따른 열팽창으로 Martin의 모델과 같이 도시하였다. 거의 유사한 결과를 보인다. 그들이 구한 열팽창은 다음과 같이 온도의 2차식으로 표현할 수 있다.

$$\% \Delta l/l_0 = -0.2918 + 9.2304 \times 10^{-4} T + 5.4129 \times 10^{-8} T^2 \pm 0.00381 \quad (A-5)$$

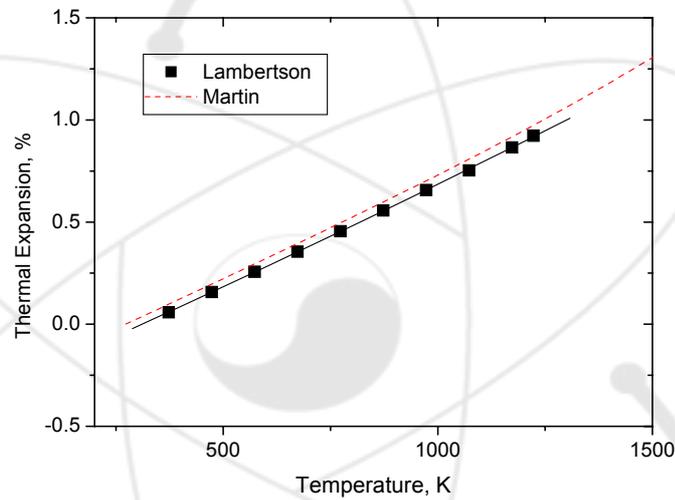


Fig. A-5. Thermal expansion of UO_2 as a function of temperature.

A.4 J.B. Conway et al. [6]

Conway 등은 1000 °C에서 2250 °C의 온도 범위에서 filar micrometer telescope를 이용하여 열팽창을 측정하였다. 그림 A-6은 Conway의 결과와 Martin의 제시 모델을 같이 도시한 것이다. Gronvold의 데이터와 같이 Martin의 제시 모델과 유사한 값을 보이고 있으나 Gronvold가 제시한 온도에 대해 선형적 열팽창과는 달리 포물선 형태를 나타내고 있다.

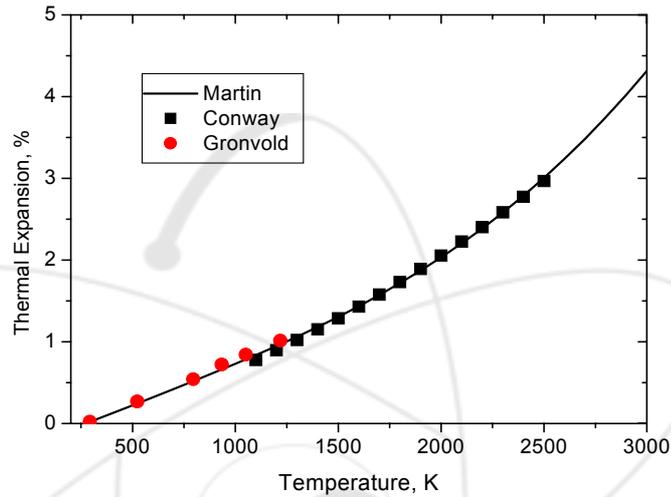


Fig. A-6. Thermal expansion of UO_2 as a function of temperature.

그들은 다음과 같이 온도의 2차식 열팽창 모델을 제시하였다.

$$\% \Delta l/l_0 = 1.723 \times 10^{-2} + 6.797 \times 10^{-4} T + 2.896 \times 10^{-7} T^2 \quad (A-6)$$

여기서 l_0 는 초기 시편의 길이, T 는 온도 (K)를 나타낸다.

A.5 Ferguson and Street [7]

Ferguson과 Street 등은 1026 °C까지의 온도 범위에서 XRD를 이용하여 $\text{UO}_{2.235}$ 의 열팽창 연구를 수행하였다. 그림 A-7은 그들이 측정한 온도변화에 따른 격자상수 변화를 나타낸 것이다. Gronvold의 결과와 유사하게 UO_2 보다는 격자상수가 적게 나타났으며, $\text{UO}_{2.25}$ 와는 비슷한 값을 나타내었다. 그림9는 그들이 구한 격자상수를 이용하여 열팽창을 나타낸 것이다. Gronvold나 Martin이 제시한 모델과는 다르게 기울기가 크게 나타났다. 그들이 측정한 격자상수를 이용하면 격자상수 변화 및 열팽창을 온도의 2차함수로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$a_t = 0.54369 + 9.2914 \times 10^{-7} T + 3.7022 \times 10^{-9} T^2 \pm 1.343 \times 10^{-4} \text{ nm} \quad (A-7)$$

$$\% \Delta l/l_0 = -0.1199 + 1.7069 \times 10^{-4} T + 6.8013 \times 10^{-7} T^2 \pm 0.0247 \quad (A-8)$$

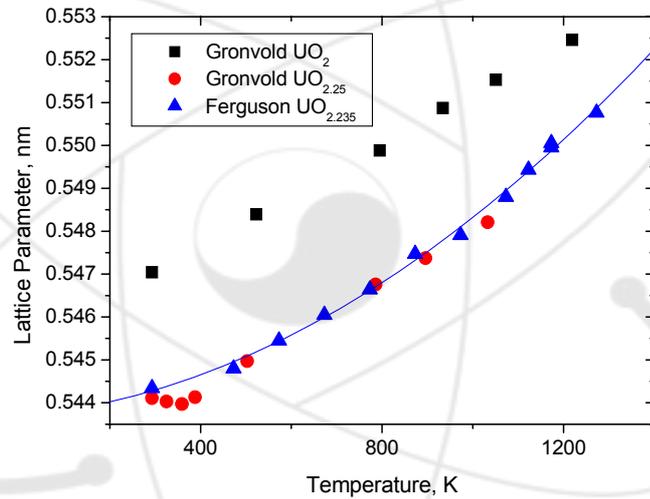


Fig. A-7. Lattice parameters of UO_2 and $\text{UO}_{2.25}$ as a function of temperature.

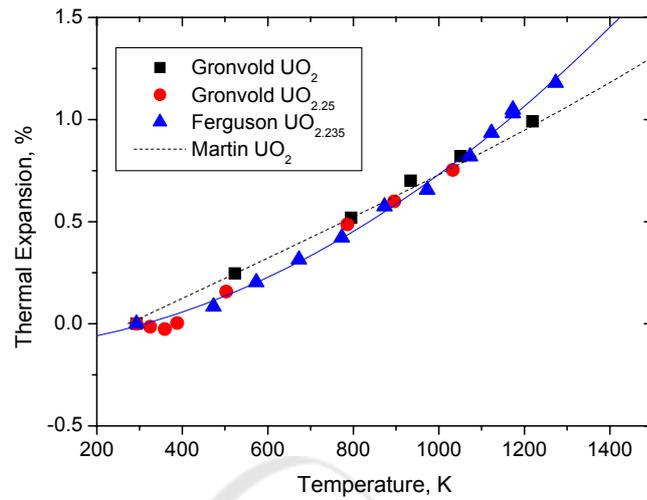


Fig. A-8 Thermal expansions of UO₂ and UO_{2.25} as a function of temperature with the results by Ferguson and Martin to compare.

A.6 Roth and Halteman [8]

Roth와 Halteman 등은 고온 XRD를 이용하여 전 범위의 Pu 농도에 따른 (U, Pu)O₂의 격자상수와 격자 열팽창에 관한 연구를 통하여 온도에 따른 격자 상수 변화, 격자 열팽창 계수에 관한 모델식을 제시하였다. 또한 각 온도에서 Pu의 농도에 따른 격자 열팽창 계수에 관한 모델식을 제시하였다. 그림 A-9은 0 °C에서 Pu의 wt%에 따른 격자상수의 변화를 나타낸 것이다. 이는 Vegard 법칙에 잘 따르며, 표준편차는 1.75×10^{-4} 이다. 그림 A-10, A-11와 표 A-1, A-2, A-3는 Roth와 Halteman이 구한 온도에 따른 격자 상수, 격자 열팽창 및 각 온도별 Pu의 농도에 따른 열팽창 계수를 나타낸 것이다. 0 °C에서 Pu의 농도에 따른 격자 상수는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$a = 0.54662 - 7.469 \times 10^{-5} c \pm 1.75414 \times 10^{-4}, \text{ nm} \quad (\text{A-9})$$

여기서 c는 Pu의 wt%, 마지막 항은 표준편차를 나타낸다.

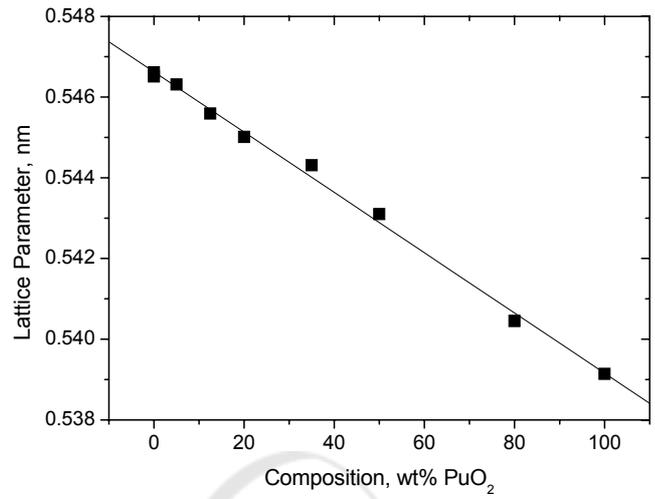


Fig. A-9. Lattice parameter (U, Pu)O₂ as a function of composition of PuO₂.

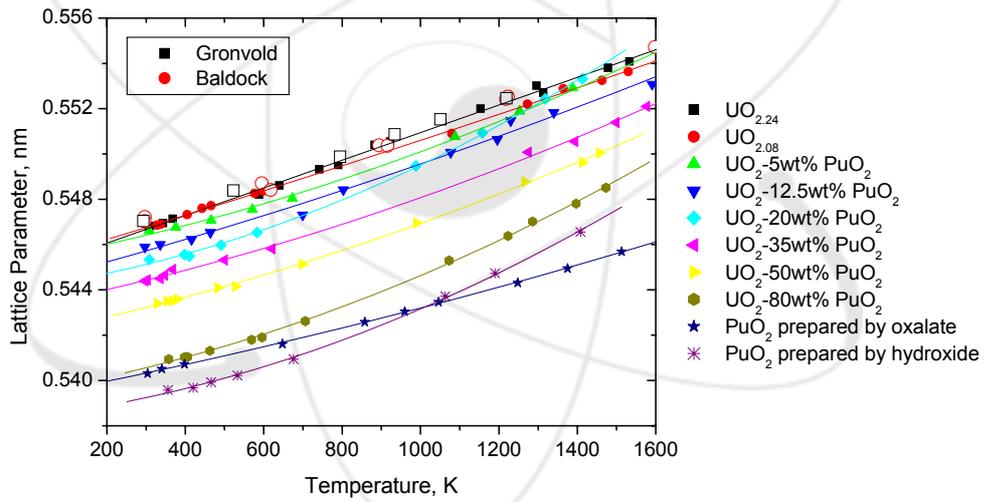


Fig. A-10. Lattice parameters of (U, Pu)O₂ as a function of temperature with the results of UO₂ by Gronvold and Baldock to compare.

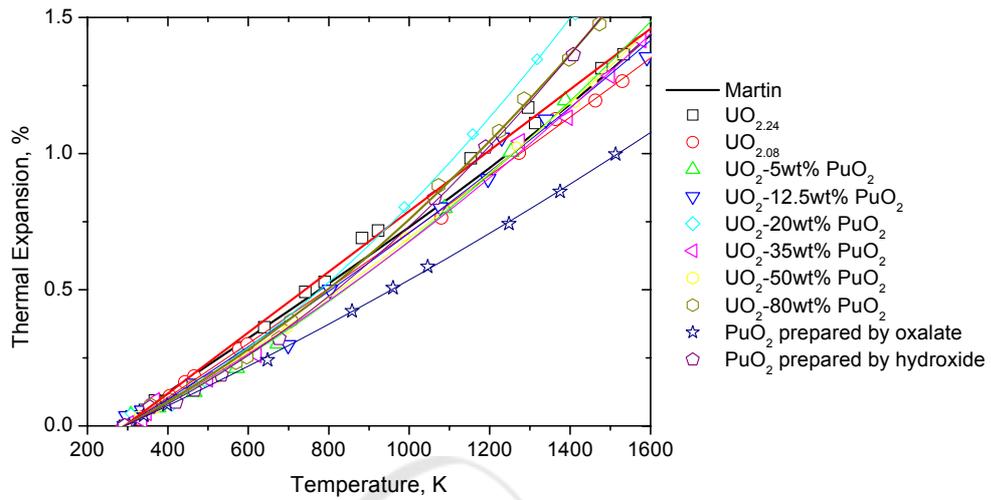


Fig. A-11. Thermal expansions of (U, Pu)O₂ as a function of temperature with the recommended value of UO₂ by Martin.

Table A-1. Polynomial expansions giving lattice parameter as a function of temperature in °C to 1200 °C

Composition	O/M Ratio in Uranium Fraction	Polynomial Expansion
ThO ₂ (standard)	--	$5.5958 + 4.8145 \times 10^{-5}t + 5.0372 \times 10^{-9}t^2$
ThO ₂ (experimental)	--	$5.5958 + 5.0134 \times 10^{-5}t + 4.5957 \times 10^{-9}t^2$
UO ₂	2.24	$5.4651 + 6.0904 \times 10^{-5}t + 0.0569 \times 10^{-9}t^2$
UO ₂	2.08	$5.4661 + 5.3013 \times 10^{-5}t + 2.5967 \times 10^{-9}t^2$
5 w/o PUO ₂	2.11	$5.4631 + 4.0530 \times 10^{-5}t + 15.9977 \times 10^{-9}t^2$
12.5 w/o PUO ₂	2.13	$5.4559 + 4.9199 \times 10^{-5}t + 7.3535 \times 10^{-9}t^2$
20 w/o PUO ₂	2.10	$5.4501 + 4.1068 \times 10^{-5}t + 28.4300 \times 10^{-9}t^2$
35 w/o PUO ₂	2.09	$5.4431 + 4.2010 \times 10^{-5}t + 13.2990 \times 10^{-9}t^2$
50 w/o PUO ₂	2.01	$5.4310 + 4.3324 \times 10^{-5}t + 12.9394 \times 10^{-9}t^2$
80 w/o PUO ₂	--	$5.4045 + 4.1710 \times 10^{-5}t + 21.6916 \times 10^{-9}t^2$
100 w/o PUO ₂	--	$5.4023 + 3.6527 \times 10^{-5}t + 5.9283 \times 10^{-9}t^2$
100 w/o PUO ₂	--	$5.3914 + 3.6147 \times 10^{-5}t + 26.6257 \times 10^{-9}t^2$

The Vegard's Law plot of lattice parameter at 0°C as a function of composition gives a straight line for which the standard deviation of the measured values is $\pm 0.0017 \text{ \AA}$

Table A-2. Polynomial Expansions giving the coefficient of thermal expansion as a function of temperature in °C to 1200 °C

Composition	O/M Ratio in Uranium Fraction	Polynomial Expansion
ThO ₂ (standard)	--	$8.6038 \times 10^{-6} (1 + 2.0925 \times 10^{-4}t)/^{\circ}\text{C}$
ThO ₂ (experimental)	--	$8.9592 \times 10^{-6} (1 + 1.8334 \times 10^{-4}t)/^{\circ}\text{C}$
UO ₂	2.24	$11.1442 \times 10^{-6} (1 + 0.0187 \times 10^{-4}t)/^{\circ}\text{C}$
UO ₂	2.08	$9.6985 \times 10^{-6} (1 + 0.9796 \times 10^{-4}t)/^{\circ}\text{C}$
5 w/o PUO ₂	2.11	$7.4189 \times 10^{-6} (1 + 7.8943 \times 10^{-4}t)/^{\circ}\text{C}$
12.5 w/o PUO ₂	2.13	$9.0176 \times 10^{-6} (1 + 2.9893 \times 10^{-4}t)/^{\circ}\text{C}$
20 w/o PUO ₂	2.10	$7.5353 \times 10^{-6} (1 + 13.8453 \times 10^{-4}t)/^{\circ}\text{C}$
35 w/o PUO ₂	2.09	$7.7180 \times 10^{-6} (1 + 6.3313 \times 10^{-4}t)/^{\circ}\text{C}$
50 w/o PUO ₂	2.01	$7.9772 \times 10^{-6} (1 + 5.9733 \times 10^{-4}t)/^{\circ}\text{C}$
80 w/o PUO ₂	--	$7.7176 \times 10^{-6} (1 + 10.4012 \times 10^{-4}t)/^{\circ}\text{C}$
100 w/o PUO ₂	--	$6.7614 \times 10^{-6} (1 + 3.2460 \times 10^{-4}t)/^{\circ}\text{C}$
100 w/o PUO ₂	--	$6.7046 \times 10^{-6} (1 + 14.7319 \times 10^{-4}t)/^{\circ}\text{C}$

Table A-3. Polynomial expansions giving the coefficient of thermal expansion as a function of composition c in wt%

Temperature(°C)	Polynomial Expansion
0	$(9.5307 \times 10^{-6} - 4.3094 \times 10^{-8}c + 1.7763 \times 10^{-10}c^2)/^{\circ}\text{C}$
100	$(9.6641 \times 10^{-6} - 3.4894 \times 10^{-8}c + 1.8000 \times 10^{-10}c^2)/^{\circ}\text{C}$
200	$(9.7950 \times 10^{-6} - 2.6605 \times 10^{-8}c + 1.8167 \times 10^{-10}c^2)/^{\circ}\text{C}$
300	$(9.9260 \times 10^{-6} - 1.8300 \times 10^{-8}c + 1.8318 \times 10^{-10}c^2)/^{\circ}\text{C}$
400	$(10.0569 \times 10^{-6} - 1.0024 \times 10^{-8}c + 1.8501 \times 10^{-10}c^2)/^{\circ}\text{C}$
500	$(10.1879 \times 10^{-6} - 0.1735 \times 10^{-8}c + 1.8668 \times 10^{-10}c^2)/^{\circ}\text{C}$
600	$(10.3189 \times 10^{-6} + 0.6557 \times 10^{-8}c + 1.8834 \times 10^{-10}c^2)/^{\circ}\text{C}$
700	$(10.4498 \times 10^{-6} + 1.4846 \times 10^{-8}c + 1.9002 \times 10^{-10}c^2)/^{\circ}\text{C}$
800	$(10.5808 \times 10^{-6} + 2.3137 \times 10^{-8}c + 1.9168 \times 10^{-10}c^2)/^{\circ}\text{C}$
900	$(10.7117 \times 10^{-6} + 3.1427 \times 10^{-8}c + 1.9337 \times 10^{-10}c^2)/^{\circ}\text{C}$
1000	$(10.8427 \times 10^{-6} + 3.9718 \times 10^{-8}c + 1.9503 \times 10^{-10}c^2)/^{\circ}\text{C}$
1100	$(11.9736 \times 10^{-6} + 4.8007 \times 10^{-8}c + 1.9671 \times 10^{-10}c^2)/^{\circ}\text{C}$
1200	$(11.1218 \times 10^{-6} + 5.5709 \times 10^{-8}c + 2.0272 \times 10^{-10}c^2)/^{\circ}\text{C}$

The above expansions show that there is no simple relationship between temperature, thermal expansion coefficient, and composition.

A.7 P.J. Baldock et al. [9]

Baldock 등은 20~2300 °C의 온도 범위에서 XRD를 이용하여 $UO_{1.991}$ 과 $UO_{1.984}$ 의 열팽창 연구를 수행하였다. 400 °C~2300 °C의 온도에서 열팽창은 온도에 대해 선형적으로 증가하였다. 20 °C~2300 °C의 온도 범위에서 평균 열팽창 계수는 $(10.8 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 이며, 20 °C~900 °C의 온도 범위에서는 $(10.4 \pm 0.2) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 라고 발표하였다. 900 °C까지 XRD를 이용한 결과와 2760 °C까지의 bulk method에 의한 결과와 유사하다고 발표했다. 그림 A-12은 온도에 따른 격자 상수 변화를 나타낸 것이다. 참고로 Gronvold의 데이터와 같이 도시하였다. 저온의 영역에서 잘 일치하는 것으로 보였다.

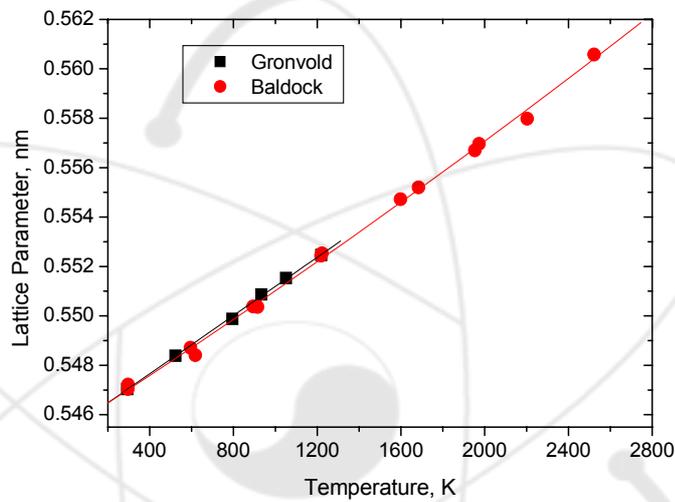


Fig. A-12. Lattice parameters of $(U, Pu)O_2$ as a function of temperature with the results for UO_2 by Gronvold and Baldock to compare.

Baldock 등이 측정한 격자 상수 데이터를 이용하여 온도에 따른 격자 상수 변화를 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$a = 0.54539 + 5.41 \times 10^{-6} T + 2.1551 \times 10^{-10} T^2 \pm 2.1259 \times 10^{-4} \quad (A-10)$$

그림 A-13는 온도에 따른 격자 상수 변화를 이용하여 열팽창을 나타낸 것이다. 약 1600 K의 온도까지는 Conway, Martin 및 Burdick의 결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있으나 그 이상의 온도에서는 낮게 나타났다.

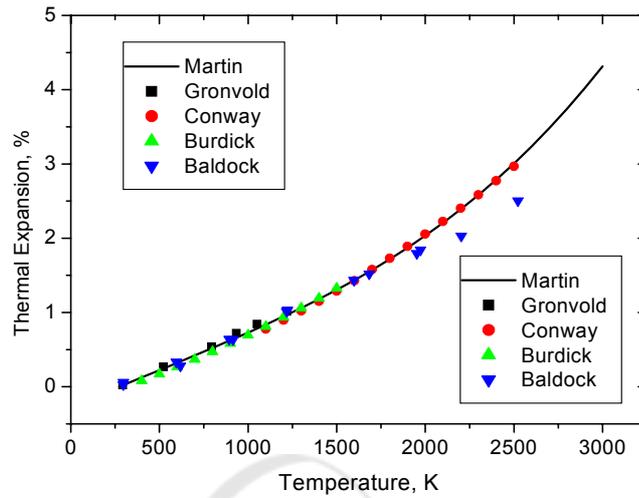


Fig. A-13. Thermal expansion of $UO_{1.991}$ and $UO_{1.984}$ as a function of temperature with the results of UO_2 by Gronvold, Conway, Burdick and Baldock to compare.

열팽창에 관한 모델식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\% \Delta l/l_0 = -0.2725 + 9.8925 \times 10^{-4} T + 3.9407 \times 10^{-8} T^2 \pm 0.03887 \quad (A-11)$$

A.8 M.Tokar et al. [10]

PuO_2 의 길이 열팽창 (bulk expansion)을 25~1420 °C의 온도범위에서 측정하여 평균 열팽창 선형계수는 $11.16 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 라고 발표하였으며, 다음과 같이 열팽창 모델을 온도의 함수로 제시하였다.

$$\%, \Delta l/l_0 = -1.2232 \times 10^{-4} + 7.5866 \times 10^{-6} T + 5.6948 \times 10^{-9} T^2 - 5.9768 \times 10^{-12} T^3 + 4.4092 \times 10^{-15} T^4 - 1.2897 \times 10^{-18} T^5 \pm 3.8156 \times 10^{-5} \quad (A-12)$$

여기서 T는 온도, °C를 나타낸다.

그들은 1000~1400 °C의 온도범위에서는 Conway 등이 측정한 UO_2 의 열팽창 데이터와 유사하다고 발표하였다. 그림 A-14는 온도에 따른 열팽창을 나타낸 것이다. Brett와 Russell이 측정한 데이터와 비교하여 유사하게 나타났다. Brett와 Russell의 열팽창 관계식은 다음의 식으로 나타내었다.

$$\%, \Delta l/l_0 = -2.6285 \times 10^{-4} + 6.7199 \times 10^{-6} T + 9.7148 \times 10^{-9} T^2 - 1.4371 \times 10^{-12} T^3 + 1.3031 \times 10^{-14} T^4 - 4.2383 \times 10^{-18} T^5. \quad (A-13)$$

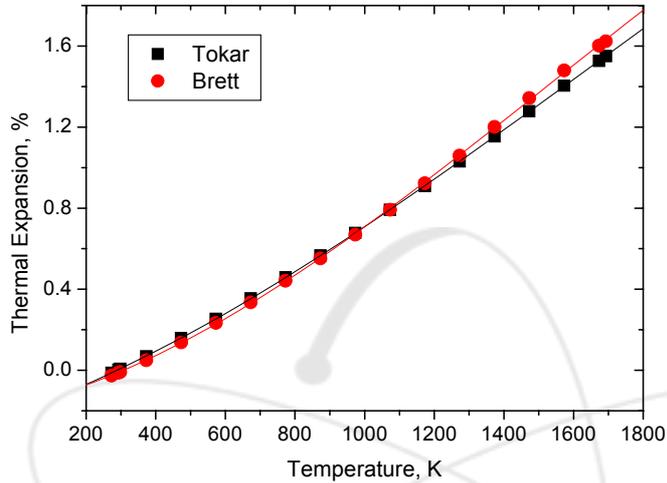


Fig. A-14. Thermal expansion of PuO_2 as a function of temperature with the results of UO_2 by Brett and Russell.

A.9 Lorenzelli and Ell Sayed Ali [11]

Lorenzelli와 Ell Sayed Ali는 $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2-x}$ 의 열팽창 특성에 미치는 x 의 영향을 연구하기 위하여 Dilatometer를 이용하여 25~1300 °C의 온도범위에서 길이 변화를 측정하였다. 그들은 O/M 비가 1.939, 1.954 및 1.992 인 $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_{2-x}$ 의 열팽창을 다음의 2차식으로 나타내었다.

$$O/M = 1.939$$

$$\Delta l/l_{25} = -8.69 \times 10^{-4} + 1.20 \times 10^{-5} T + 8.46 \times 10^{-10} T^2 \quad (A-14-1)$$

$$O/M = 1.954$$

$$\Delta l/l_{25} = -5.74 \times 10^{-4} + 1.15 \times 10^{-5} T + 8.82 \times 10^{-10} T^2 \quad (A-14-2)$$

$$O/M = 1.992$$

$$\Delta l/l_{25} = -2.77 \times 10^{-4} + 0.99 \times 10^{-5} T + 12.5 \times 10^{-10} T^2 \quad (A-14-3)$$

또한 그들은 O/M 비에 따른 열팽창 선형 계수를 O/M비의 함수로 다음과 같이 나타내었다.

$$a = [(69.30 \pm 0.3) - 29 (O/M)] \times 10^{-6}, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (\text{A-15-1})$$

$$a = [(11.30 \pm 0.3) - 29 x] \times 10^{-6}, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (\text{A-15-2})$$

여기서 x 는 화학당량비인 2.0과의 차이를 나타낸다.

J. Roth 등은 다음과 같은 모델식을 제안하였다.

$$a = [(125.9 - 57.3 (O/M)) \times 10^{-6}, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (\text{A-15-3})$$

$$a = (11.30 + 57.3 x) \times 10^{-6}, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (\text{A-15-4})$$

그림 A-15, A-16은 온도 변화에 따른 열팽창과 O/M비에 따른 평균 열팽창 선형계수를 나타낸 것이다. $\text{PuO}_{1.992}$ 의 열팽창은 $\text{UO}_{1.991}$ 에 대한 Baldock의 결과와 유사하게 나타났다. O/M 비가 적을수록 열팽창은 더 크게 나타났다.

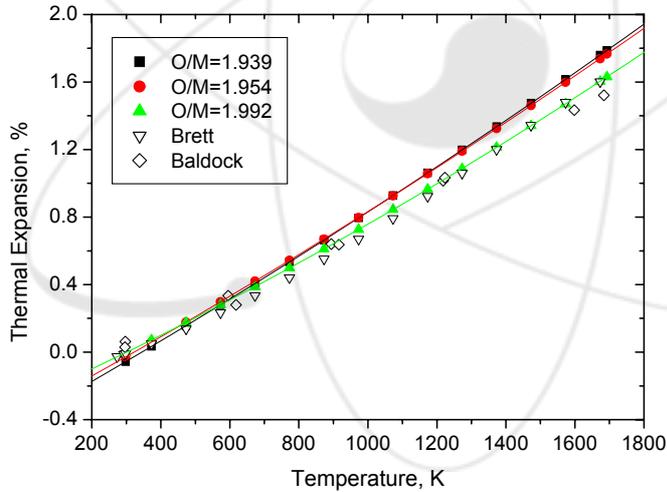


Fig. A-15. Thermal expansion of $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$ as a function of temperature with the results of UO_2 by Brett and Baldock.

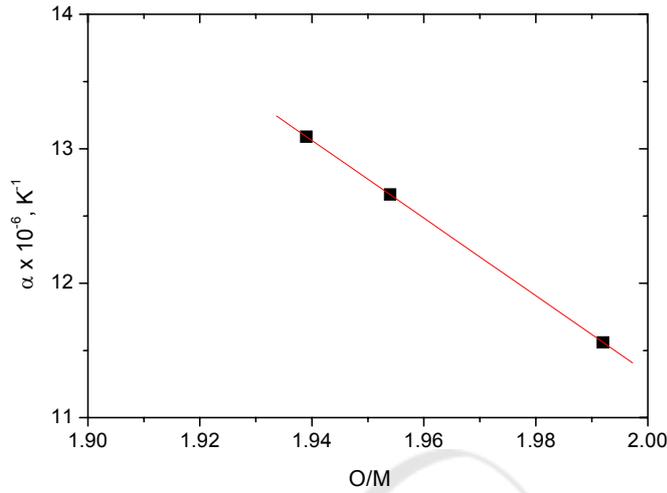


Fig. A-16. Thermal expansion coefficient of $(U,Pu)O_{2-x}$ as a function of O/M.

A.10 Albinati et al. [12]

Albinati 등은 중성자회절을 이용하여 293~1733 K의 온도범위에서 UO_2 의 격자 열팽창을 측정하였다. 293 K에서 격자 상수는 0.54710 nm였으며, 그들의 측정 데이터를 이용하여 다음과 같은 온도에 따른 격자 상수의 모델식을 제시하였다.

$$a = 0.54576 + 4.326 \times 10^{-6} T + 8.477 \times 10^{-10} T^2 \quad (A-16)$$

여기서 T는 온도, K를 나타낸다.

그들이 구한 온도에 따른 격자 상수를 이용하면 다음과 같은 격자 열팽창을 구할 수 있다.

$$\% \Delta l/l_0 = -0.2447 + 7.8710 \times 10^{-4} T + 1.5755 \times 10^{-7} T^2 \pm 0.0054 \quad (A-17)$$

그림 A-17은 온도에 따른 열팽창을 나타낸 것이다. Gronvold의 결과보다는 약간 낮게 나타났으나 전반적으로 오차범위 내에 있는 것을 알 수 있다.

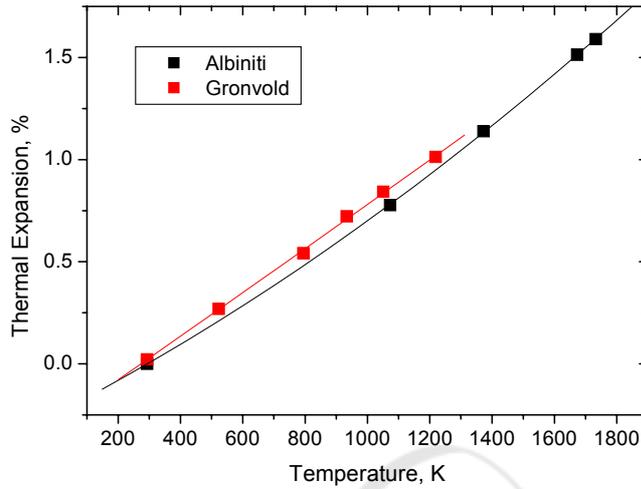


Fig. A-17. Thermal expansion of UO_2 as a function of temperature with the results by Gronvold.

A.11 Hutchings [13]

Hutchings는 UO_2 와 ThO_2 의 oxygen sublattice에서 발생하는 thermally activated Frenkel defect disorder를 확인하기 위하여 293-2930 K의 온도범위에서 중성자 회절을 이용하여 연구를 수행하였다. Diffraction과 coherent diffuse neutron scattering을 통해서 2000 K 이상에서 oxygen lattice disorder가 측정되었으며, 이는 hilide fluoride에서 발견된 Framkel 형태라고 발표했다. 그들이 구한 온도에 따른 격자상수 데이터를 이용하면 다음과 같은 모델식을 구할 수 있다.

$$a = 0.5445 + 9.5195 \times 10^{-6}T - 3.6418 \times 10^{-9}T^2 + 1.1270 \times 10^{-12}T^3 \pm 4.7616 \times 10^{-4} \quad (A-18)$$

$$\% \Delta l/l_0 = -2.099 + 0.0038T - 1.5515 \times 10^{-6}T^2 + 3.2906 \times 10^{-10}T^3 \pm 0.0953 \quad (A-19)$$

그림 A-18, A-19 온도에 따른 격자상수의 변화와 이를 이용하여 구한 열팽창을 도시한 것이다. 약 2000 K 이상에서 기울기가 증가하는 것으로 나타났다.

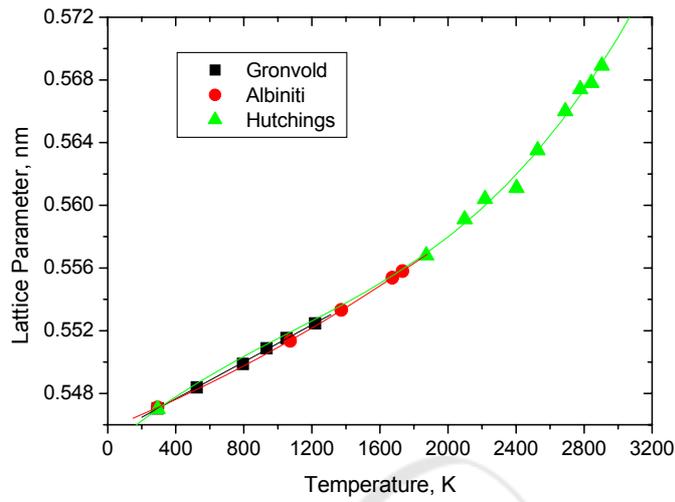


Fig. A-18. Lattice parameter of UO_2 as a function of temperature with the results by Gronvold and Albinati.

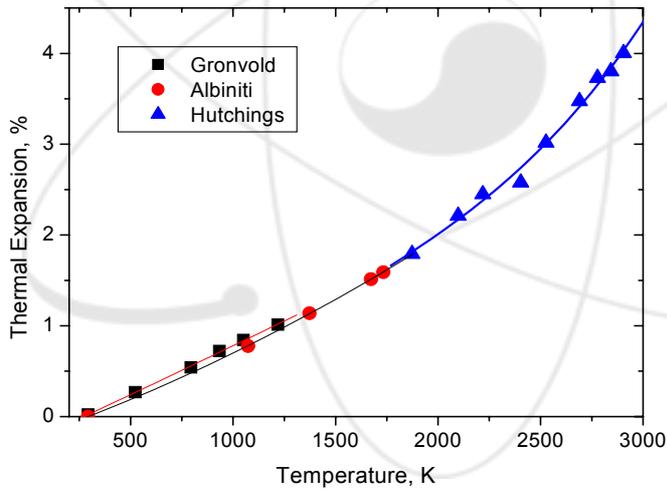


Fig. A-19. Thermal expansion of UO_2 as a function of temperature with the results by Gronvold and Albinati.

A.12 D.G. Martin [14]

Martin은 UO_2 , UO_{2+x} , $(U, Pu)O_2$ 및 $(U, Pu)O_{2+x}$ 의 열팽창에 대해 발표된 데이터들을 종합 분석하였다. 그는 데이터들을 분석하는데 어려움을 제기했다. 그중 UO_2 가 정말 정확한 UO_2 인가 하는 것과 실험중 고온에서 시편의 재소결과 열팽창에 대한 문제 등을 제기하면서 발표된 자료들의 신뢰성을 의심했다. 그는 정확한 열팽창 모델을 제시하기 위하여 다른 데이터와 큰 차이를 보이는 데이터는 제외시키고 모델을 정립하였다.

Bell 등이 발표한 열팽창 데이터는 1000 K 이상의 온도에서 다른 연구원이 발표한 자료보다 큰 값을 나타내고 전 온도범위에서 온도에 따른 열팽창 기울기가 크게 나타났기 때문에 열팽창에 관한 모델을 제시할 때 제외시켰다. 또한 Christensen과 Halden 등이 발표한 데이터 역시 다른 데이터들과 큰 차이를 보이기 때문에 제외하였다. Baldock 등이 발표한 자료는 1871 K 이상의 온도에서 다른 데이터와 차이를 보이기 때문에 그 이상 온도의 데이터만 제외시켰다. Hoch 등의 데이터 역시 1118~2000 K의 온도영역에서 다른 데이터와 상이함을 보여 제외시켰다. 또한 그는 거시적 측정법에 의한 Conway 등의 데이터와 격자상수 측정에 의한 Hutchings의 자료가 유사한 값을 나타내는 것을 통해 2523 K의 온도까지는 Schottky defects의 영향을 무시할 수 있다고 발표하였다.

그는 UO_2 의 열팽창을 나타내는 식을 2개의 온도구간으로 구분하여 다음과 같이 제시하였다.

$$273 \text{ K} < T < 923 \text{ K}$$

$$L = L_{273}(0.99734 + 9.802 \times 10^{-6} T - 2.705 \times 10^{-10} T^2 + 4.391 \times 10^{-13} T^3) \quad (A-20-1)$$

$$273 \text{ K} < T < 3120 \text{ K}$$

$$L = L_{273}(0.99672 + 1.179 \times 10^{-5} T - 2.429 \times 10^{-9} T^2 + 1.291 \times 10^{-12} T^3) \quad (A-20-2)$$

여기서 L 과 L_{273} 은 온도 T 와 273 K에서의 길이를 나타낸다.

또한 그는 열팽창계수를 다음 식으로 제시하였다.

$$273 \text{ K} < T < 923 \text{ K}$$

$$a = 9.828 \times 10^{-6} - 6.390 \times 10^{-10} T + 1.330 \times 10^{-12} T^2 - 1.757 \times 10^{-17} T^3 \quad (A-21-1)$$

$$273 \text{ K} < T < 3120 \text{ K}$$

$$a = 1.1833 \times 10^{-5} - 5.013 \times 10^{-9} T + 3.756 \times 10^{-12} T^2 - 6.125 \times 10^{-17} T^3 \quad (A-21-2)$$

여기서 a 는 열팽창계수를 나타낸다.

그는 Hyperstoichiometric UO_2 의 열팽창에 관한 데이터를 분석하여 Stoichiometric UO_2 의 열팽창과 유사하다고 발표하였다. 즉, Stoichiometric UO_2 의 열팽창 모델식과 Hyperstoichiometric UO_2 의 데이터들의 차이가 Stoichiometric UO_2 의 오차 범위 안에 있기 때문에 열팽창 모델식을 1520 K 까지의 온도범위에서 x 가 0.0~0.13 및 0.235~0.25 범위의 UO_{2+x} 의 열팽창에도 적용할 수 있다고 발표했다.

또한 Pu의 농도가 25%까지의 혼합 핵연료에도 같은 모델이 2300 K 까지의 범위에서 적용될 수 있다고 발표했다.

그는 Hypostoichiometric 혼합 핵연료의 경우 293~1273 K의 온도 범위에서 다음의 식을 제시하였다.

$$a = 10.38 (1 + 3.98 x) \quad (A-22)$$

여기서 x 는 stoichiometric과의 차이를 나타낸다.

Researcher	Method	Remark
Bell et al.	MLC	omit: high value above 1200 °C and high slope
Lambertson et al.	MLC	
Leblanc et al.	MLC	
Burdick et al.	MLC	
Brett et al.	MLC	
Murray et al.	MLC	
Christensen	MLC	omitted, not agree with results from other workers
Halden et al.	MLC	omitted, not agree with results from other workers
Conway et al.	MLC	good
Gronvold	LPM	
Kempton et al.	LPM	
Baldock et al.	LPM	omitted above 1871 °C
Albinati et al.	LPM	
Hoch et al.	LPM	be omitted at 1118~2000 K
Hutchings	LPM	- good at high temp. above 2000 K - agree well the the results of Conway up to 2523 K and Hoch

MLC means macroscopic length changes and LPM means lattice parameter measurement

A.13 J.H. Harding et al. [15]

Harding 등은 기존의 데이터를 분석하여 유용한 열물성 값을 제시하였다. Gronvold의 데이터를 인용하여 293 K에서 격자 상수를 0.54704 nm라고 제안하였다. UO_2 의 분자량을 270.0277로 가정하여 밀도를 10.956 Mg/m³ 으로 제시하였으며, 열팽창을 고려하

여 273 K에서는 10.963 Mg/m^3 이라고 하였다. UO_{2+x} 의 격자 상수는 다음과 같이 제안하였다.

$$a_{\text{UO}_{2+x}} = 0.54691 - 0.0112 x, \text{ nm}, \quad x \leq 0.25 \quad (\text{A-23})$$

여기서 x 는 stoichiometric과의 차이를 나타낸다.

또한 그들은 UO_2 의 열팽창과 평균 열팽창 선형 계수의 모델식을 Martin의 식을 인용하여 제시하였다.

A.14 A.C. Momin [16]

Momin 등은 XRD를 이용하여 UO_2 , ThO_2 및 핵분열생성물이 첨가된 $(\text{U}_{0.2}\text{Th}_{0.8})\text{O}_2$ 의 격자상수를 상온에서 1600 K의 온도범위에서 측정하였다. 첨가된 핵분열생성물은 희토류족, Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Ce}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}$ and Eu), ZrO_2 및 알카리토족, MO ($\text{M}=\text{Sr}$ and Ba)이다. UO_2 와 ThO_2 는 전 구성 범위에서 고용체를 형성하는 것으로 알려져 있다. 또한 그들이 고려하고 있는 핵분열 생성물의 경우 UO_2 와는 고용체를 형성하나 ThO_2 및 $(\text{U,Th})\text{O}_2$ 의 경우 Ln_2O_3 만 고용체를 형성하는 것으로 나타났다.

그들은 모든 첨가물에 의해 격자상수가 줄어드는 것을 확인하였다. 또한 20 wt%의 Ln_2O_3 가 첨가 될 경우 열팽창 계수는 증가하였으며, 이는 UO_2 격자에 U^{4+} 대신 Ln^{3+} 이 들어가 matrix 내의 결합력이 줄어든 것으로 해석하였다. 그러나 Ln_2O_3 , ZrO_2 및 MO ($\text{M}=\text{Sr}$ and Ba)가 첨가된 경우는 열팽창 계수가 현저히 줄어들었다. 이는 Ln^{3+} 대신 Zr^{4+} 또는 M^{2+} 가 대신 들어가 결합에너지를 증가시킨 것으로 해석하였다.

그들이 측정한 상온에서의 격자 상수는 다음과 같다.

UO_2	0.5469
UO_2 -20 wt% Ln_2O_3	0.5441
UO_2 -11 wt% Ln_2O_3 -6 wt% ZrO_2 -3 wt% MO	0.5419
ThO_2	0.5597
ThO_2 -20 wt% Ln_2O_3	0.5564
ThO_2 -11 wt% Ln_2O_3 -6 wt% ZrO_2 -3 wt% MO	-
$(\text{U}_{0.2}\text{Th}_{0.8})\text{O}_2$	0.5568
$(\text{U}_{0.2}\text{Th}_{0.8})\text{O}_2$ -20 wt% Ln_2O_3	0.5531
$(\text{U}_{0.2}\text{Th}_{0.8})\text{O}_2$ -11 wt% Ln_2O_3 -6 wt% ZrO_2 -3 wt% MO	-

격자상수는 핵분열 생성물이 첨가됨에 따라 감소하는 것으로 나타났다.

또한 온도에 따른 격자 상수의 변화와 열팽창 계수를 다음의 식으로 나타내었다.

For ThO_2 -20wt% Ln_2O_3 solid solution :

$$a_T = 0.5564 + 4.791 \times 10^{-6} (T-298) + 9.256 \times 10^{-10} (T-298)^2 \quad (\text{A-24-1})$$

For $(\text{U}_{0.2}\text{Th}_{0.8})\text{O}_2$ solid solution :

$$a_T = 0.5568 + 3.398 \times 10^{-6} (T-298) + 4.220 \times 10^{-10} (T-298)^2 \quad (\text{A-24-2})$$

For $(\text{U}_{0.2}\text{Th}_{0.8})\text{O}_2$ -20wt% Ln_2O_3 solid solution :

$$a_T = 0.5531 + 0.317 \times 10^{-6} (T-298) + 3.489 \times 10^{-9} (T-298)^2 \quad (\text{A-24-3})$$

For pure UO_2 :

$$a_T = 0.5469 + 4.192 \times 10^{-6} (T-298) + 1.327 \times 10^{-9} (T-298)^2 \quad (\text{A-24-4})$$

For UO_2 -20wt% Ln_2O_3 solid solution :

$$a_T = 0.5441 + 3.103 \times 10^{-6} (T-298) + 3.603 \times 10^{-9} (T-298)^2 \quad (\text{A-24-5})$$

For UO_2 -11wt% Ln_2O_3 -6wt% ZrO_2 -3wt% MO solid solution :

$$a_T = 0.5419 + 1.912 \times 10^{-6} (T-298) + 1.609 \times 10^{-9} (T-298)^2 \quad (\text{A-24-6})$$

For Pure ThO_2 :

$$a_1 = 8.138 \times 10^{-6} + 1.058 \times 10^{-9} (T-298) \quad (\text{A-25-1})$$

For ThO_2 -20wt% Ln_2O_3 solid solution :

$$a_1 = 8.611 \times 10^{-6} + 1.664 \times 10^{-9} (T-298) \quad (\text{A-25-2})$$

For $(\text{U}_{0.2}\text{Th}_{0.8})\text{O}_2$ solid solution :

$$a_1 = 6.103 \times 10^{-6} + 0.758 \times 10^{-9} (T-298) \quad (\text{A-25-3})$$

For $(\text{U}_{0.2}\text{Th}_{0.8})\text{O}_2$ -20wt% Ln_2O_3 solid solution :

$$a_1 = 0.572 \times 10^{-6} + 6.308 \times 10^{-9} (T-298) \quad (\text{A-25-4})$$

For Pure UO_2 :

$$a_1 = 7.665 \times 10^{-6} + 2.426 \times 10^{-9} (T-298) \quad (\text{A-25-5})$$

For pure UO_2 -20wt% Ln_2O_3 solid solution :

$$a_1 = 5.703 \times 10^{-6} + 6.622 \times 10^{-9} (T - 298) \quad (\text{A-25-6})$$

For UO_2 -11wt% Ln_2O_3 -6wt% ZrO_2 -3wt% MO solid solution :

$$a_1 = 3.528 \times 10^{-6} + 2.969 \times 10^{-9} (T - 298) \quad (\text{A-25-7})$$

여기서 a_T 는 격자상수를 나타낸 것이며, a_l 은 선 열팽창을 나타낸 것이다.

그림 A-20, A-21는 온도에 따른 격자상수와 열팽창을 나타낸 것이다.

그림의 열팽창 그래프를 온도의 2차함수로 나타내면 다음과 같다.

For Pure ThO_2 :

$$\% \Delta l/l_0 = -0.2315 + 7.4015 \times 10^{-4} T + 1.2362 \times 10^{-7} T^2 \pm 5.03 \times 10^{-15} \quad (\text{A-26-1})$$

For ThO_2 -20wt% Ln_2O_3 solid solution :

$$\% \Delta l/l_0 = -0.2418 + 7.6192 \times 10^{-4} T + 1.6636 \times 10^{-7} T^2 \pm 5.93 \times 10^{-15} \quad (\text{A-26-2})$$

For $(\text{U}_{0.2}\text{Th}_{0.8})\text{O}_2$ solid solution :

$$\% \Delta l/l_0 = -0.1751 + 5.6510 \times 10^{-4} T + 7.5790 \times 10^{-8} T^2 \pm 6.06 \times 10^{-15} \quad (\text{A-26-3})$$

For $(\text{U}_{0.2}\text{Th}_{0.8})\text{O}_2$ -20wt% Ln_2O_3 solid solution :

$$\% \Delta l/l_0 = 0.0389 - 3.1865 \times 10^{-4} T + 6.3081 \times 10^{-7} T^2 \pm 5.24 \times 10^{-15} \quad (\text{A-26-4})$$

For Pure UO_2 :

$$\% \Delta l/l_0 = -0.2068 + 6.2189 \times 10^{-4} T + 2.4264 \times 10^{-7} T^2 \pm 7.04 \times 10^{-15} \quad (\text{A-26-5})$$

For pure UO_2 -20wt% Ln_2O_3 solid solution :

$$\% \Delta l/l_0 = -0.1111 + 1.7563 \times 10^{-4} T + 6.6219 \times 10^{-7} T^2 \pm 5.39 \times 10^{-15} \quad (\text{A-26-6})$$

For UO_2 -11wt% Ln_2O_3 -6wt% ZrO_2 -3wt% MO solid solution :

$$\% \Delta l/l_0 = -0.0788 + 1.7587 \times 10^{-4} T + 2.9692 \times 10^{-7} T^2 \pm 6.23 \times 10^{-15} \quad (\text{A-26-7})$$

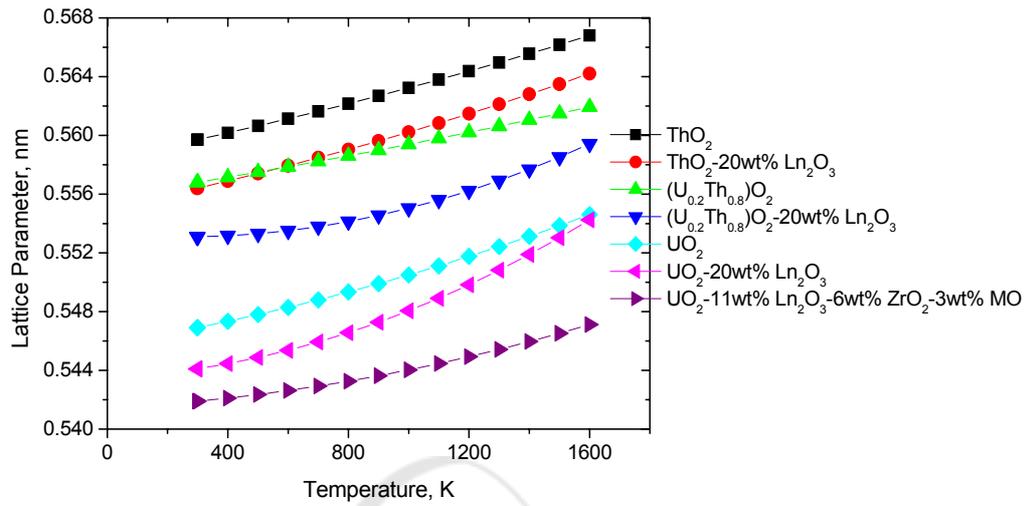


Fig. A-20. Lattice parameters of UO_2 , ThO_2 and $(\text{U}_{0.2}\text{Th}_{0.8})\text{O}_2$ doped with fission products as a function of temperature.

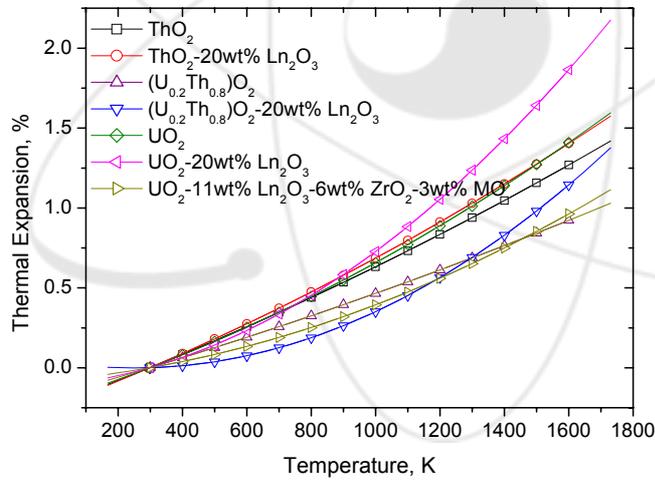


Fig. A-21. Thermal expansions of UO_2 , ThO_2 and $(\text{U}_{0.2}\text{Th}_{0.8})\text{O}_2$ doped with fission products as a function of temperature.

A.15 Yamashita et al. [17]

고온 XRD를 이용하여 상온에서 1300 K의 온도 범위에서 ThO₂, UO₂, NpO₂ 및 PuO₂의 열팽창 연구를 수행하였다. 열팽창 계수는 녹는점과 반비례관계를 나타내고 있다. 그들은 actinide dioxide들의 온도에 따른 격자상수 변화를 온도의 3차식으로 다음과 같이 나타내었다.

for ThO₂,

$$a = 0.5583 + 4.628 \times 10^{-6} T + 0.4708 \times 10^{-10} T^2 + 2.512 \times 10^{-13} T^3 \pm 6.3 \times 10^{-5} \quad (A-27-1)$$

for UO₂,

$$a = 0.5546 + 4.581 \times 10^{-6} T + 1.0355 \times 10^{-9} T^2 - 2.736 \times 10^{-13} T^3 \pm 4.1 \times 10^{-5} \quad (A-27-2)$$

for NpO₂,

$$a = 0.5420 + 4.276 \times 10^{-6} T + 0.9075 \times 10^{-9} T^2 - 1.362 \times 10^{-13} T^3 \pm 2.8 \times 10^{-5} \quad (A-27-3)$$

for PuO₂,

$$a = 0.5381 + 4.452 \times 10^{-6} T + 0.7184 \times 10^{-9} T^2 + 0.199 \times 10^{-13} T^3 \pm 3.7 \times 10^{-5} \quad (A-27-4)$$

또한 온도에 따른 격자상수의 변화를 이용하여 격자 열팽창은 다음과 같이 온도의 3차식으로 나타낼 수 있다.

for ThO₂,

$$\% \Delta l/l_0 = -0.243 + 8.269 \times 10^{-4} T + 8.419 \times 10^{-9} T^2 + 4.488 \times 10^{-11} T^3 \pm 6.56 \times 10^{-15} \quad (A-28-1)$$

for UO₂,

$$\% \Delta l/l_0 = -0.260 + 8.375 \times 10^{-4} T + 1.893 \times 10^{-7} T^2 - 5.002 \times 10^{-11} T^3 \pm 4.29 \times 10^{-15} \quad (A-28-2)$$

for NpO₂,

$$\% \Delta l/l_0 = -0.245 + 7.870 \times 10^{-4} T + 1.670 \times 10^{-7} T^2 - 2.507 \times 10^{-11} T^3 \pm 6.39 \times 10^{-15} \quad (A-28-3)$$

for PuO₂,

$$\% \Delta l/l_0 = -0.252 + 8.252 \times 10^{-4} T + 1.332 \times 10^{-7} T^2 + 3.698 \times 10^{-12} T^3 \pm 4.88 \times 10^{-15} \quad (A-28-4)$$

그림 A-22, A-23는 온도에 따른 격자 상수와 격자 열팽창을 나타낸 것이다. 그림 A-23에서 UO₂의 열팽창이 가장 크게 나타났으며, ThO₂의 열팽창이 가장 작게 나타났다. UO₂와 PuO₂의 열팽창은 거의 유사한 값을 나타낸다.

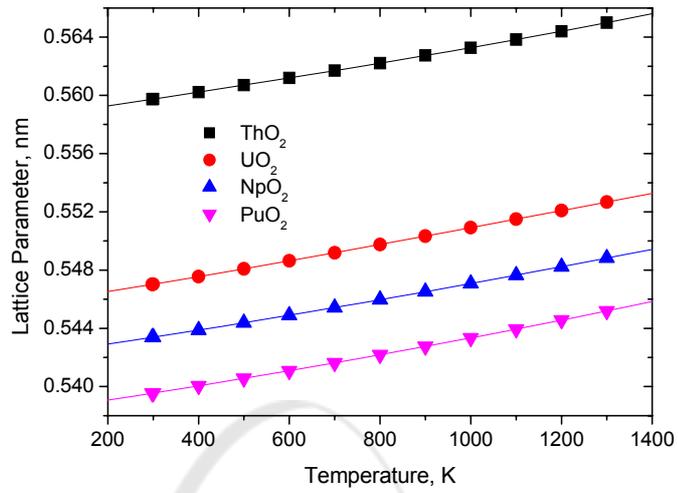


Fig. A-22. Lattice parameters of ThO₂, UO₂, NpO₂ and PuO₂ as a function of temperature.

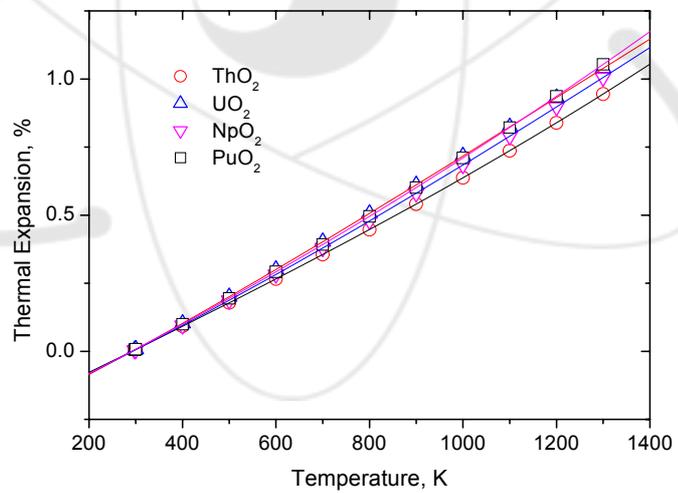


Fig. A-23. Thermal expansions of ThO₂, UO₂, NpO₂ and PuO₂ as a function of temperature.

그림 A-24는 녹는점과 열팽창 계수와의 관계를 나타낸 것이다. 일반적으로 열팽창 계수는 녹는점과 역비례 관계를 나타낸다. UO_2 의 경우 다른 것들보다 큰 열팽창 계수를 나타내고 있다. 이는 Debye 온도(UO_2 : 182 K, ThO_2 : 347 K, PuO_2 : 348 K)가 낮기 때문으로 해석하였다.

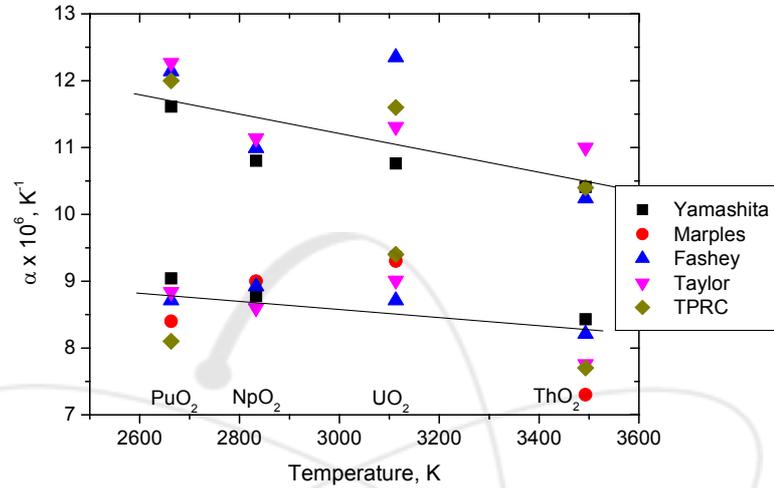


Fig A-24. The relation between thermal expansion coefficients of ThO_2 , UO_2 , NpO_2 and PuO_2 and melting temperature.

A.16 Yamashita [18]

고온 XRD를 이용하여 상온에서 1273 K의 온도 범위에서 $\text{Np}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_2$ 의 열팽창 연구를 수행하였다. 그림 A-25은 온도에 따른 Np의 농도별 격자상수를 나타낸 것이며, 그림 A-26은 각 온도에서 Np의 농도에 따른 격자상수의 변화를 나타낸 것이다. 298 K에서 Np의 농도에 따라 격자상수는 UO_2 의 0.54704 nm로부터 NpO_2 의 0.54338 nm로 선형적으로 줄어들었으며, 모든 온도에서 정확히 Vegard 법칙을 따른다. 온도 변화에 따른 격자상수 변화를 온도의 3차식으로 표현하면 다음과 같다.

for UO_2 ,

$$a = 0.5456 + 4.581 \times 10^{-6}T + 1.036 \times 10^{-9}T^2 - 2.736 \times 10^{-13}T^3 \pm 4.1 \times 10^{-5} \quad (\text{A-29-1})$$

for $\text{Np}_{0.1}\text{U}_{0.9}\text{O}_2$,

$$a = 0.5452 + 4.193 \times 10^{-6}T + 1.382 \times 10^{-9}T^2 - 3.872 \times 10^{-13}T^3 \pm 1.7 \times 10^{-5} \quad (\text{A-29-2})$$

for $\text{Np}_{0.3}\text{U}_{0.7}\text{O}_2$,

$$a = 0.5444 + 3.878 \times 10^{-6} T + 1.615 \times 10^{-9} T^2 - 4.365 \times 10^{-13} T^3 \pm 1.3 \times 10^{-5} \quad (A-29-3)$$

for $\text{Np}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{O}_2$,

$$a = 0.5439 + 3.468 \times 10^{-6} T + 2.111 \times 10^{-9} T^2 - 6.028 \times 10^{-13} T^3 \pm 1.4 \times 10^{-5} \quad (A-29-4)$$

for $\text{Np}_{0.7}\text{U}_{0.3}\text{O}_2$,

$$a = 0.5432 + 3.462 \times 10^{-6} T + 2.063 \times 10^{-9} T^2 - 5.925 \times 10^{-13} T^3 \pm 1.5 \times 10^{-5} \quad (A-29-5)$$

for NpO_2 ,

$$a = 0.5420 + 4.276 \times 10^{-6} T + 0.908 \times 10^{-9} T^2 - 1.362 \times 10^{-13} T^3 \pm 2.8 \times 10^{-5} \quad (A-29-6)$$

그림 A-27은 온도에 따른 $\text{Np}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_2$ 의 격자 열팽창을 나타낸 것이다. 그림에서 격자 열팽창은 매우 비슷하게 나타났으나 UO_2 와 NpO_2 의 열팽창 사이에 위치하며 Np의 농도가 증가함에 따라 격자 열팽창이 줄어드는 것으로 나타났다. 온도에 따른 격자 열팽창을 온도의 3차식으로 표현하면 다음과 같다.

for UO_2 ,

$$\% \Delta l/l_0 = -0.266 + 8.375 \times 10^{-4} T + 1.894 \times 10^{-9} T^2 - 5.002 \times 10^{-11} T^3 \pm 4.93 \times 10^{-15} \quad (A-30-1)$$

for $\text{Np}_{0.1}\text{U}_{0.9}\text{O}_2$,

$$\% \Delta l/l_0 = -0.268 + 7.670 \times 10^{-4} T + 2.528 \times 10^{-7} T^2 - 7.083 \times 10^{-11} T^3 \pm 5.85 \times 10^{-15} \quad (A-30-2)$$

for $\text{Np}_{0.3}\text{U}_{0.7}\text{O}_2$,

$$\% \Delta l/l_0 = -0.235 + 7.107 \times 10^{-4} T + 2.959 \times 10^{-7} T^2 - 7.999 \times 10^{-11} T^3 \pm 4.12 \times 10^{-15} \quad (A-30-3)$$

for $\text{Np}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{O}_2$,

$$\% \Delta l/l_0 = -0.221 + 6.362 \times 10^{-4} T + 3.873 \times 10^{-7} T^2 - 1.106 \times 10^{-10} T^3 \pm 7.02 \times 10^{-15} \quad (A-30-4)$$

for NpO_2 ,

$$\% \Delta l/l_0 = -0.245 + 7.869 \times 10^{-4} T + 1.670 \times 10^{-7} T^2 - 2.507 \times 10^{-11} T^3 \pm 6.39 \times 10^{-15} \quad (A-30-5)$$

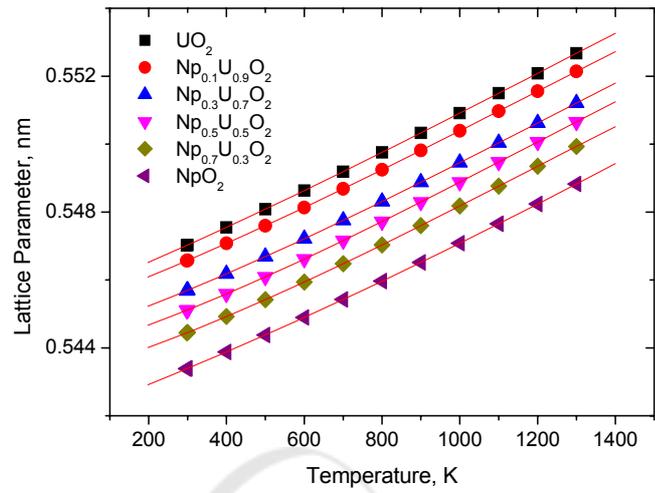


Fig. A-25. Lattice parameters of (Np, U)O₂ as a function of temperature.

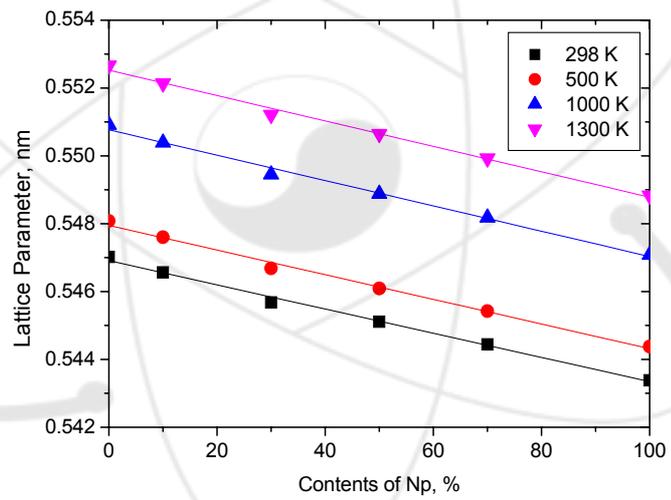


Fig. A-26. Lattice parameters of (Np, U)O₂ as a function of contents of Np.

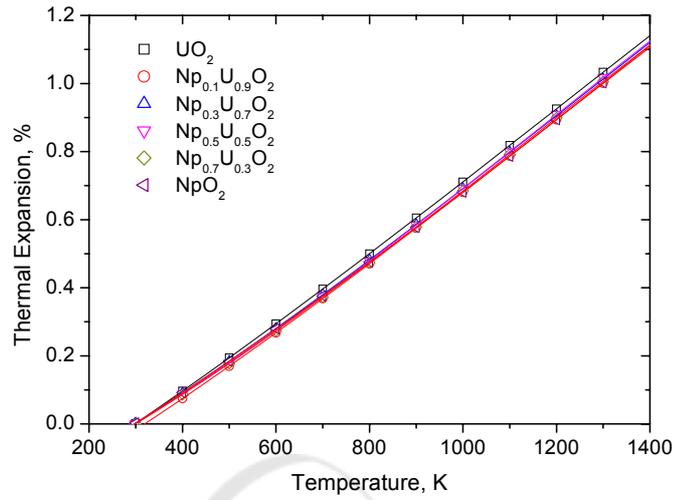


Fig. A-27. Thermal expansions of (Np, U)O₂ as a function of temperature.

A.17 Fink [19]

Fink는 1981년에 UO₂의 여러 가지 열물성에 대해 기존의 데이터를 이용하여 모델식을 제시하였다. 그 중 열팽창에 대해서는 Conway와 Christensen의 자료를 이용하여 fitting한 Slagle의 수식을 제시하였다.

for $298.15 \leq T \leq 3120$ K

$$\Delta l/l_0 = -1.930412 \times 10^{-3} + 5.723 \times 10^{-6} T + 2.487 \times 10^{-9} T^2 + 1.140 \times 10^{-13} T^3 \quad (A-31-1)$$

for $3120 \leq T \leq 3400$ K

$$\Delta l/l_0 = 7.87 \times 10^{-2} + 3.775 \times 10^{-5} (T - 3120) \quad (A-31-2)$$

그러나 Fink는 2000년에 새로운 데이터들을 이용하여 열물성에 관한 모델식을 다시 제시하였다. 그는 Martin이 제시한 모델식과 그 이후 발표된 Momin 등의 데이터를 종합하여 분석한 결과 Martin이 제시한 모델과 1% 이내의 차이가 나는 것을 알아냈다. 그는 UO₂의 열팽창에 관한 모델은 Martin이 제시한 모델과 동일한 모델을 제시하였다.

A.18 Anthonysamy [20]

Anthonysamy 등은 $(U_yTh_{1-y})O_2$ 의 열팽창 거동을 298~1973 K의 온도범위에서 고온 XRD를 이용하여 연구하였다. U^{+4} 와 Th^{+4} 는 이온 반경이 각각 0.1, 0.105 nm로 비슷하고 같은 fluorite 구조를 하고 있어 완벽한 고용체를 형성하며, 고용체의 격자상수는 Vegard 법칙을 따른다. 그들이 측정한 격자상수의 변화를 다음과 같이 온도의 2차함수로 나타내었다.

$$\text{for } U_{0.13}Th_{0.87}O_2, \\ a = 0.5569 + 3.9330 \times 10^{-6}T + 8.0665 \times 10^{-10}T^2 \pm 8.4519 \times 10^{-5} \quad (A-32-1)$$

$$\text{for } U_{0.55}Th_{0.45}O_2, \\ a = 0.5520 + 3.3669 \times 10^{-6}T + 1.1554 \times 10^{-9}T^2 \pm 1.1375 \times 10^{-4} \quad (A-32-2)$$

$$\text{for } U_{0.91}Th_{0.09}O_2, \\ a = 0.5473 + 3.0095 \times 10^{-6}T + 1.4387 \times 10^{-9}T^2 \pm 2.7604 \times 10^{-5} \quad (A-32-3)$$

위 식을 온도와 농도의 함수로 나타내면 다음과 같다.

$$a_{T,y} = [-0.002y^2 - 0.0103y + 0.5583] \\ + [0.0455 \times 10^{-5}y^2 - 0.1657 \times 10^{-5}y + 0.4141 \times 10^{-5}]T \\ + [-0.0555 \times 10^{-9}y^2 - 0.8680 \times 10^{-9}y + 0.6947 \times 10^{-9}]T^2 \quad (A-32-4)$$

여기서 y 는 U의 농도, T 는 온도를 나타낸다.

위의 격자의 크기변화를 이용하여 격자 열팽창을 구하면 다음과 같이 온도의 2차식으로 표현할 수 있다.

$$\text{for } U_{0.13}Th_{0.87}O_2, \\ \% \Delta l/l_0 = -0.1747 + 6.4089 \times 10^{-4}T + 1.6793 \times 10^{-7}T^2 \pm 0.01487 \quad (A-33-1)$$

$$\text{for } U_{0.55}Th_{0.45}O_2, \\ \% \Delta l/l_0 = -0.0834 + 4.5393 \times 10^{-4}T + 2.6528 \times 10^{-7}T^2 \pm 0.01981 \quad (A-33-2)$$

$$\text{for } U_{0.91}Th_{0.09}O_2, \\ \% \Delta l/l_0 = -0.0737 + 3.9678 \times 10^{-4}T + 3.1768 \times 10^{-7}T^2 \pm 0.05176 \quad (A-33-3)$$

위 식을 온도와 농도의 함수로 나타내면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \% \Delta l/l_0 = & [-0.2442y^2 + 0.3835y - 0.2204] \\ & + [0.3671 \times 10^{-3}y^2 - 0.6948 \times 10^{-3}y + 0.7250 \times 10^{-3}]T \\ & + [-0.1106 \times 10^{-6}y^2 + 0.3070 \times 10^{-6}y + 0.1299 \times 10^{-6}]T^2 \end{aligned} \quad (A-33-4)$$

여기서 y는 U의 농도, T는 온도를 나타낸다.

순간 열팽창 선형계수는 위의 식을 미분하여 구하였다.

$$\begin{aligned} \text{for } U_{0.13}Th_{0.87}O_2, \\ a = 7.0471 \times 10^{-6} + 2.8907 \times 10^{-9}T \end{aligned} \quad (A-34-1)$$

$$\begin{aligned} \text{for } U_{0.55}Th_{0.45}O_2, \\ a = 6.0885 \times 10^{-6} + 4.1786 \times 10^{-9}T \end{aligned} \quad (A-34-2)$$

$$\begin{aligned} \text{for } U_{0.91}Th_{0.09}O_2, \\ a = 5.4900 \times 10^{-6} + 5.2489 \times 10^{-9}T \end{aligned} \quad (A-34-3)$$

또한 평균 열팽창 선형 계수는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{for } U_{0.13}Th_{0.87}O_2, \\ a = 7.4779 \times 10^{-6} + 1.4454 \times 10^{-9}T \end{aligned} \quad (A-35-1)$$

$$\begin{aligned} \text{for } U_{0.55}Th_{0.45}O_2, \\ a = 6.7111 \times 10^{-6} + 2.0893 \times 10^{-9}T \end{aligned} \quad (A-35-2)$$

$$\begin{aligned} \text{for } U_{0.91}Th_{0.09}O_2, \\ a = 6.2721 \times 10^{-6} + 2.6245 \times 10^{-9}T \end{aligned} \quad (A-35-3)$$

그림 A-28는 온도변화에 따른 격자상수의 변화를 나타낸 것이다.

그림 A-29은 온도에 따른 격자 열팽창을 나타낸 것이다. 약 1200 K까지는 조성에 관계없이 비슷한 값을 나타냈으나, 그 이상의 온도에서는 U의 농도가 높을수록 열팽창이 크게 일어나는 것을 알 수 있다.

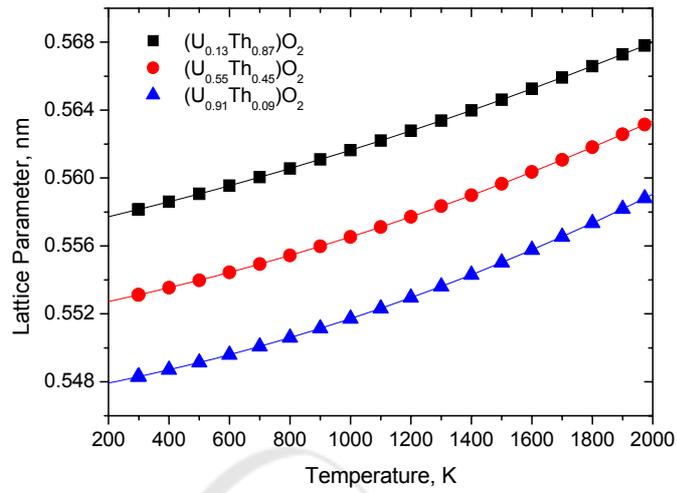


Fig. A-28. Lattice parameters of (U, Th)O₂ as a function of temperature.

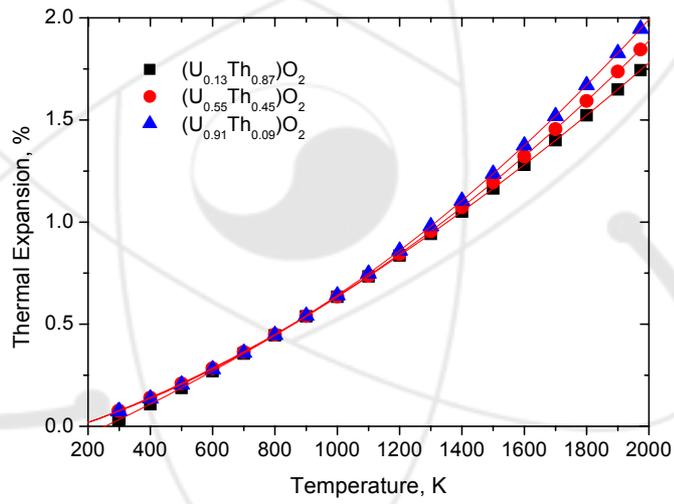


Fig. A-29. Thermal expansions of (U, Th)O₂ as a function of temperature.

A.19 Tyagi [21]

Tyagi와 Mathews는 ThO_2 와 ThO_2 -2 wt% UO_2 의 열팽창 거동을 298~1473 K의 온도범위에서 고온 XRD를 이용하여 연구하였다. 그들은 격자 열팽창을 온도의 4차식으로 다음과 같이 제시하였다.

for ThO_2

$$\% \Delta l/l_0 = -0.2884 + 9.5641 \times 10^{-4} T + 9.7514 \times 10^{-8} T^2 - 1.8022 \times 10^{-10} T^3 + 7.8220 \times 10^{-14} T^4 \quad (\text{A-36-1})$$

for ThO_2 -2 wt% UO_2

$$\% \Delta l/l_0 = -0.5288 + 0.0026 T - 3.6002 \times 10^{-6} T^2 + 3.0690 \times 10^{-9} T^3 - 8.9028 \times 10^{-13} T^4 \quad (\text{A-36-2})$$

그림 A-30, A-31는 온도에 따른 격자상수의 변화와 이를 토대로 구한 격자 열팽창을 나타낸 것이다. 격자상수의 변화는 두 재료가 같은 기울기로 증가하는 것으로 나타났다. 약 873 K까지 격자 열팽창이 비슷한 값을 나타냈으나 그 이상의 온도에서는 ThO_2 -2 wt% UO_2 의 열팽창이 더 크게 나타났다. 평균 열팽창 선형 계수는 ThO_2 에 2 wt%의 UO_2 가 첨가됨에 따라 $9.58 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 에서 $9.74 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 으로 증가하였다.

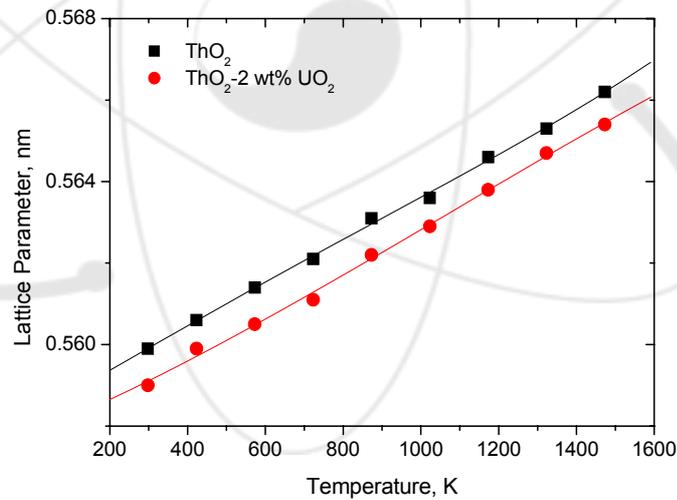


Fig. A-30. Lattice parameters of ThO_2 and ThO_2 -2 wt% UO_2 as a function of temperature.

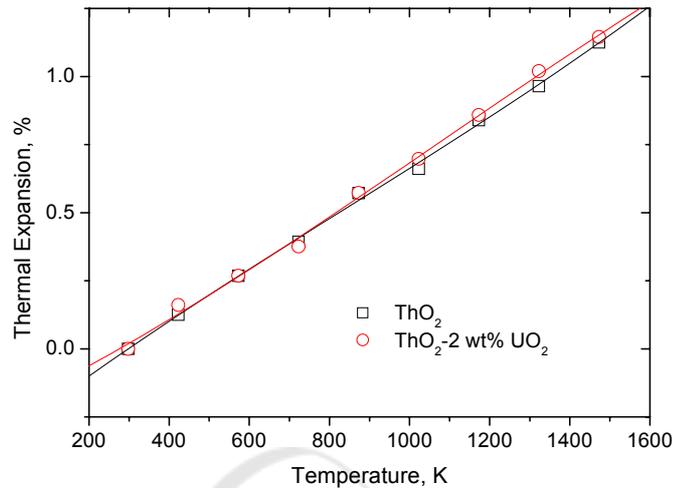


Fig. A-31. Thermal expansions of ThO₂ and ThO₂ -2 wt% UO₂ as a function of temperature.

A.20 Popov [22]

Popov 등은 MOX와 UO₂ 핵연료의 열물성 문헌들을 검토, 분석하여 열물성에 관한 가장 적합한 모델을 제시하였다. UO₂의 밀도는 MATPRO, Fink 및 Benedict의 자료를 분석하였고, PuO₂의 밀도는 Benedict의 자료를 분석하였다. UO₂의 열팽창은 Martin, MATPRO 및 Fink의 자료, MOX 및 PuO₂의 경우는 Martin, Tokar 및 MATPRO의 자료를 분석하였다. PuO₂ (또는 MOX 핵연료)의 밀도가 UO₂보다 높은 것으로 나타났다. 273 K에서 UO₂와 PuO₂의 밀도는 각각 10970±70 kg/m³와 11460±80 kg/m³이다. 따라서 MOX 핵연료의 밀도는 PuO₂의 농도에 따라 증가하고 온도에 따라 감소하는 것으로 나타났다. Stoichiometry에서 벗어날수록 밀도는 감소하는 것으로 나타났다. 연소도는 두 가지 영향을 미치는 것으로 나타났다. 저 연소도에서는 고밀화에 의해 밀도가 증가하나 고연소도에서는 swelling에 의해 밀도가 감소하는 것으로 나타났다. UO₂, PuO₂ 및 MOX 핵연료의 열팽창은 서로 비슷한 것으로 분석하였다. 그들은 Martin의 열팽창 모델을 추천하였다. 또한 상업용 원자로에는 이론밀도의 94-96%의 핵연료를 이용하기 때문에 5-15 MWd/kg 연소시 약 1-2% 고밀화가 이루어지며, 핵분열생성물이 누적되면서 10 MWd/kg당 0.7-1.0% Δv/v의 swelling이 일어난다. 핵연료의 밀도는 5-15 GWd/MT 연소시 최대가 되며 그 후부터 연소도에 비례하여 감소한다.

A.21 Carbajo [23]

Carbajo 등은 미국과 러시아의 전략 핵무기의 감축으로부터 발생한 잉여의 Pu를 MOX 핵연료로서 처분하기 위하여 UO_2 와 MOX의 열물성자료를 분석하였다. 그들은 Martin과 Tokar 등의 연구 결과를 인용하여 UO_2 , PuO_2 및 MOX 핵연료의 열팽창이 거의 비슷하다고 하였다. 그들은 Martin의 열팽창 식을 추천하였다. 273 K에서 U와 Pu의 밀도는 각각 10970 및 11460 kg/m^3 이며, 혼합 핵연료 $(U_{1-y}Pu_y)O_2$ 의 밀도는 다음과 같이 선형 법칙을 따른다.

$$\rho_s(273) = 10970 + 490y \text{ (kg/m}^3\text{)} \quad (A-37)$$

여기서 y 는 Pu의 농도를 나타낸다.

일반적으로 상용 핵연료는 이론밀도의 94~96%이며, 5~15MWd/kg 연소될 때 약 1~2%의 고밀화가 이루어진다. 그러나 핵분열생성물이 형성되면서 10 MWd/kg 당 0.7~1% $\Delta V/V$ 의 swelling이 일어난다. 연소중 핵연료의 밀도는 5~15 GWd/MT 연소 될 때 최대가 되며, 그 후부터 연소도 증가에 비례하여 감소한다.

A.22 Kang 등 [24]

Kang 등은 중성자회절을 이용하여 모의 사용후핵연료와 UO_2 핵연료의 열팽창 거동을 연구하였다. 그림 A-32은 온도에 따른 격자상수의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알수 있듯이 다른 연구자의 결과와 거의 비슷하게 나타났다. 그림 A-33는 격자상수의 변화를 이용하여 열팽창을 나타낸 것이다. 열팽창 역시 다른 연구자의 결과와 비슷한 값을 나타내고 있다. 그림 A-34는 모의 사용후핵연료의 온도에 따른 격자상수 변화를 UO_2 와 같이 나타내었다. 모의 사용후핵연료의 격자상수가 UO_2 의 것보다 적게 나타났다. 이는 Momin 등의 결과와 유사한 결과를 보인다. 즉, 격자상수가 줄어든 것은 UO_2 기지내에 고용된 원소들의 이온반경이 작기 때문인 것으로 해석하였다. 그들은 모의 사용후핵연료 및 UO_2 의 온도에 따른 격자상수 변화를 다음의 식으로 나타내었다.

for UO_2

$$a = 0.5461 + 2.7961 \times 10^{-6}T + 3.1864 \times 10^{-9}T^2 - 1.0085 \times 10^{-13}T^3 \pm 1.81 \times 10^{-5} \quad (A-38-1)$$

for simulated spent fuel

$$a = 0.5457 + 3.6125 \times 10^{-6}T + 2.1249 \times 10^{-9}T^2 - 5.4495 \times 10^{-13}T^3 \pm 1.78 \times 10^{-5} \quad (A-38-2)$$

그림 A-35은 모의 사용후핵연료의 온도에 따른 격자상수 변화를 이용하여 열팽창을 구한 것이다. 500 K 이하의 저온 영역에서는 UO_2 와 거의 비슷한 열팽창을 보이나 온도가 증가할 수록 모의 사용후핵연료의 열팽창이 더 크게 나타났다. 이는 UO_2 내에 고용된 원소들로 인해 결합력이 줄어들었기 때문으로 생각된다. 모의 사용후핵연료의 열팽창은 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

for UO_2

$$\% \Delta l/l_0 = -0.200 + 5.11 \times 10^{-4} T + 5.823 \times 10^{-7} T^2 - 1.843 \times 10^{-10} T^3 \pm 0.0033 \quad (A-39-1)$$

for simulated spent fuel

$$\% \Delta l/l_0 = -0.193 + 4.494 \times 10^{-4} T + 7.245 \times 10^{-7} T^2 - 2.453 \times 10^{-10} T^3 \pm 0.0045 \quad (A-39-2)$$

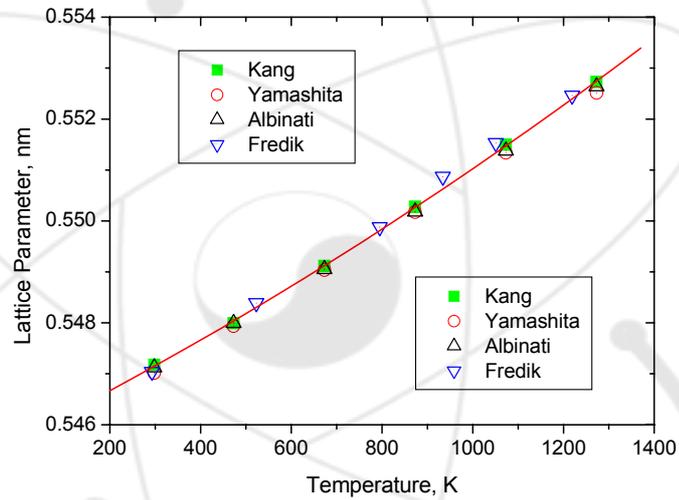


Fig. A-32. Lattice parameters of UO_2 as a function of temperature.

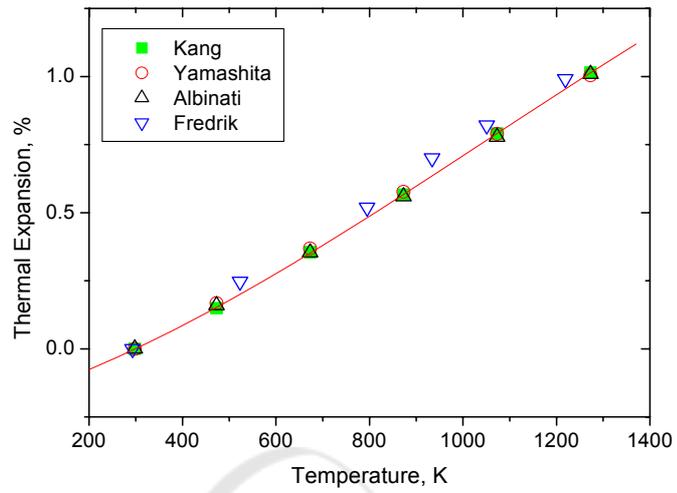


Fig. A-33. Thermal expansions of UO_2 as a function of temperature.

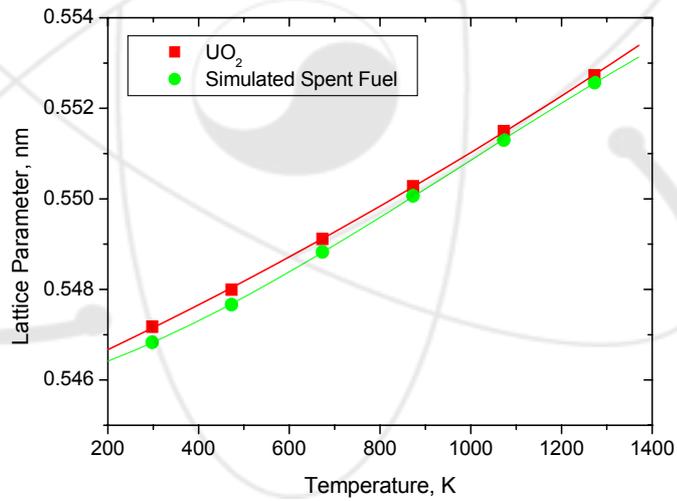


Fig. A-34. Lattice parameters of simulated fuel and UO_2 as a function of temperature.

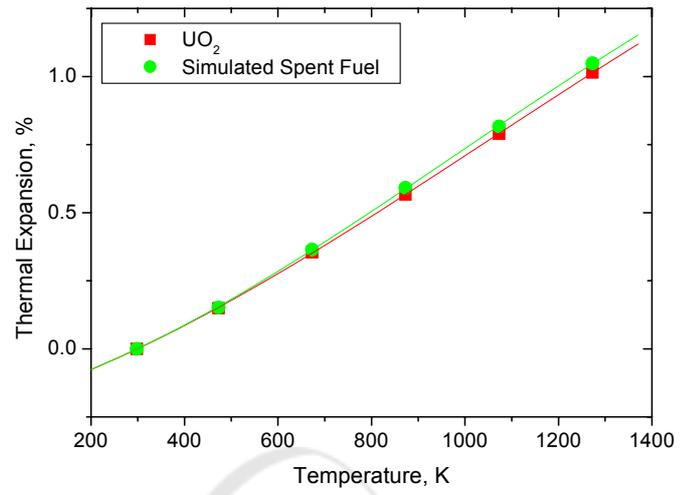
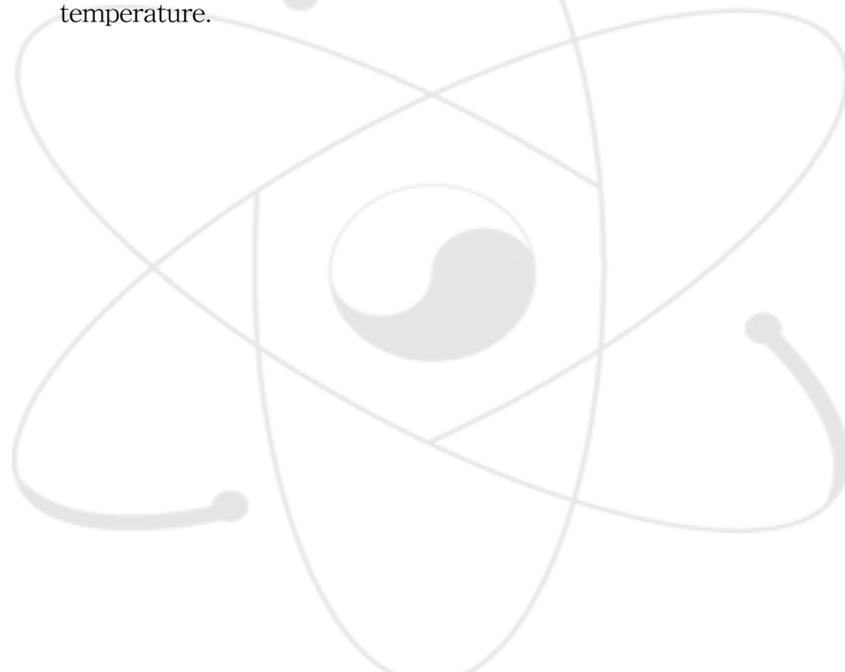


Fig. A-35. Thermal expansions of simulated fuel UO₂ as a function of temperature.



서 지 정 보 양 식

서 지 정 보 양 식					
수행기관 보고서번호		위탁기관 보고서번호		표준보고서번호	
KAERI/TR-2572/2003					
INIS 주제코드					
제목 / 부제					
핵연료의 열팽창 특성연구-우라늄 산화물 핵연료-					
연구책임자 및 부서명		강권호 ((건설 공정 핵연료기술 개발부)			
연구자 및 부서명					
박창제, 류호진, 송기찬, 박주환, 정인하, 양명승, 문홍수, 김형수 (건설 공정 핵연료 기술 개발부) 이영우, 나상호, 김시형(미래형 원자로 연료 개발부)					
발행지	대전	발행기관	한국원자력연구소	발행일	2003.10.
페이지	p. 60	도표	유(○), 무()	크기	
참고사항					
비밀여부	공개(○), 대외비(), ___급비밀		보고서 종류	기술 보고서	
연구위탁기관				계약번호	
초록					
<p>DUPIC 핵연료의 물성, 핵분열기체 방출 및 입자성장 등이 일반 핵연료와 다르기 때문에 DUPIC 핵연료의 물성, 노내 거동 및 핵연료로서의 성능을 분석하기 위한 기초자료를 확보하는 것이 중요하다. 본 보고서에서는 UO₂ 핵연료, (U, Pu)O₂ 및 모의 사용후핵연료의 격자상수와 열팽창에 관한 자료들을 종합 분석하여 새로운 모델을 제시하였다. 온도에 따른 격자상수를 이용하여 이론밀도를 계산하였고, 열팽창 모델을 이용하여 온도에 따른 밀도 변화의 표준값을 제시하였다.</p>					
주제명					
UO ₂ , PuO ₂ , MOX, 격자상수, 열팽창, 밀도					

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.	Sponsoring Org. Report No.	Standard Report No.	INIS Subject No.		
KAERI/TR-25722003					
Title/Subtitle	Thermal Expansion Characteristics of Nuclear Fuel -Uranium Oxide Fuel-				
Project Manager and Dept.	Kweon Ho Kang (Dry-processed Nuclear Fuel Technology Development Division)				
Researcher and Dept.	C.J. Park, H.J. Ryu, K.C. Song, J.H. Park, I.H. Jung, M.S. Yang, H.S. Moon. H.S. Kim(Dry-processed Nuclear Fuel Technology Development Division) Y.W. Lee, S. H. Na, S.H. Kim(Division of Nuclear Fuel Development for Advanced Reactor)				
Pub. Place	Taejeon	Pub. Org.	KAERI	Pub. Date	2003. 10
Page	p. 60	Fig. and Tab.	Yes(○), No()	Size	
Note					
Classified	Open(○), Outside(), __Class		Report Type	Technical Report	
Sponsoring Org.			Contract No.		
Abstract	<p>It is important to get basic data to analysis physical properties, behavior in reactor and performance of the DUPIC fuel because physical properties, fission gas release, grain growth and et al. of the DUPIC fuel is different from the commercial UO₂ fuel. Published experimental data relating to the thermal expansion of UO₂, UO_{2+x} and mixed (U, Pu) oxides is reviewed and recommendation put forward for the lattice parameter and the thermal expansion of these materials. The theoretical density at room temperature is calculated using the lattice parameter. The density variation calculated using the thermal expansion model is recommended.</p>				
Subject Key Words	UO ₂ , PuO ₂ , MOX, Lattice parameter, Thermal expansion, Density				