

핵연료의 비열 특성 연구

-우라늄 산화물 핵연료-

Specific Heat Characteristics of Nuclear Fuel
-Uranium Oxide Fuel-

KAERI
2003. 10.

건식공정핵연료기술개발부
한국원자력연구소

제 출 문

한국원자력연구소장 귀하

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

제 목: 핵연료의 비열 특성 연구 -우라늄 산화물 핵연료-
Specific Heat 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 원자로연료 개발부)

요 약 문

UO₂ 핵연료, (U, Pu)O₂ 및 모의 사용후핵연료의 엔탈피와 비열에 관한 자료들을 종합 분석하여 새로운 모델을 제시하였다.

본 연구에서 온도에 따른 산화물 핵연료의 비열을 다음 식으로 추천하였다.

for UO₂

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

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

for UO_{2+x}

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

여기서 y는 O/M 비를 나타낸다.

for SIMFUEL

$$C_p = \frac{k_1 \Theta_E^2 \exp(\Theta_E/T)}{T^2 (\exp(\Theta_E/T) - 1)^2} + k_2' T + \frac{k_3 E_D}{2RT^2} \exp(-E_D/RT)$$

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

혼합핵연료의 경우 Kopp-Neumann 법칙을 따른다.

for PuO₂

$$C_p T_m = 228656 + 86692\tau - 33810\tau^2 + 3950.5\tau^3 + 9853.53\tau^4 - 744.21\tau^2$$

여기서 τ 는 T/T_m 을 나타낸다.

Abstract

Published experimental data relating to the enthalpy and specific heat of UO_2 , UO_{2+x} and mixed (U, Pu) oxides is reviewed and recommendation put forward for enthalpy and specific heat of these materials.

We recommend the specific heat of oxide fuel as a function of temperature as follow:

for UO_2

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

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

for UO_{2+x}

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

where y represents the O/M ratio.

for SIMFUEL

$$C_p = \frac{k_1 \theta_E^2 \exp(\theta_E/T)}{T^2 (\exp(\theta_E/T) - 1)^2} + k'_2 T + \frac{k_3 E_D}{2RT^2} \exp(-E_D/RT)$$

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

for PuO_2

$$C_p T_m = 228656 + 86692\tau - 33810\tau^2 + 3950.5\tau^3 + 9853.53\tau^4 - 744.21\tau^2$$

where τ is T/T_m .

목 차

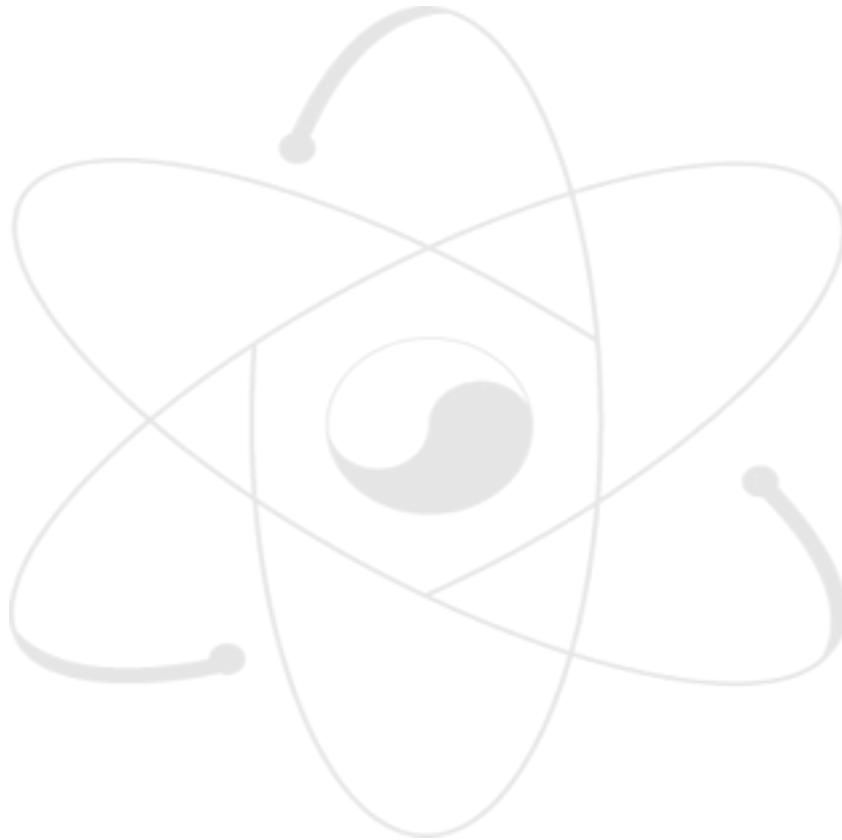
요 약 문	i
Abstract	ii
목 차	iii
그림목차	iv
표목차	v
1. 서 론	1
2. 재료의 비열 특성	2
2.1 비열의 정의	2
2.2 비열의 역사적 발달	4
2.3 Lattice Specific Heat	5
2.4 Electronic Specific Heat	11
2.5 자기비열	13
2.6 대표적인 비열 측정법	15
3. 산화물 핵연료의 비열	19
4. 결 론	36
참고문헌	37
부록. 산화물핵연료의 비열 특성 자료검토	39

그림 목차

Fig. 2-1	Temperature variation of the specific heat in the Einstein and Debye models.	13
Fig. 2-2	Comparison of the harmonic contribution (dashed curve) and the total harmonic plus anharmonic contribution (solid curve) of the lattice vibrations to the specific heat of copper as determined from neutron scattering measurements with calorimetric measurements of C_p (solid circles, solid squares). The difference between the total lattice contribution and the calorimetric data is well accounted for by the contribution from the conduction electrons.	14
Fig. 2-3	Variation of the Fermi-Dirac function as a function of energy for various temperatures.	17
Fig. 3-1	High temperature enthalpy of UO_2 as a function of temperature.	26
Fig. 3-2	High temperature heat capacity of UO_2 as a function of temperature.	26
Fig. 3-3	Components contribution to the enthalpy of UO_2 as a function of temperature.	27
Fig. 3-4	Enthalpy of UO_2 .	39
Fig. 3-5	Specific heat of UO_2 .	39
Fig. 3-6	Specific heat of UO_{2+x} .	40
Fig. 3-7	Specific heat of SIMFUEL.	40
Fig. 3-8	Specific heat of PuO_2 and MOX.	41

표 목 차

Table 2-1	A Summary of Theoretical Results for the Functional Form of Various Contributions to the Specific Heat of a Solids	19
Table 2-1	Typical Methods of Specific Heat Measurements	20
Table 3-1	Constants in Eqs (34) and (35)	25
Table 3-2	List of reviewed papers	36



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 사용후 핵연료의 자원 재활용을 위한 건식 재가공 연구 등에도 열물성 데이터가 필요하며, 사용후 핵연료의 중간저장을 위한 저장용기설계 및 영구처분을 위한 처분장 설계 등에도 열물성은 필수적인 자료이다. 원자력분야에서 비열측정은 원자로에서 조사된 후 재료의 특성과약에 있어서 중요하다. 조사에 따라 격자결함의 소멸이나 형태변화에 의한 발열로 조사후 재료의 승온에 따라 축적에너지의 방출로 인하여 외견상 비열 이상거동이 관찰된다. 실제 원자로의 감속제로 사용되는 흑연에서는 약 670 K이하에서는 조사에 의해 격자결함이 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 비열 특성

2.1. 비열의 정의

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

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

여기서 ΔQ 는 ΔT 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 단위온도 상승시키는데 필요한 열량으로 specific heat 또는 specific heat capacity라고 하며, J/kg-K 또는 J/mol-K 단위를 쓴다. 비열을 측정하는 방법은 일정 압력 상태에서 또는 일정 부피 상태에서 측정하는 두 가지 방법이 있으며, C_p 또는 C_v 로 나타낸다.

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

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

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

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 energy는 입자의 통계열역학 거동을 해석하는데 유용하며, 다음과 같은 관계식으로부터 직접 구할 수 있다.

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

여기서 k_B 는 Boltzmann 상수 (1.381×10^{-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.

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

따라서 정적비열은 U 와 F 로부터 구할 수 있다.

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

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

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.

β 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.

일반적으로 정압비열은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_p = (C_p - C_v) + C_l + C_e + C_M + C' \quad (8)$$

여기서 $(C_p - C_v)$ 는 팽창비열, C_l 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 전도성이냐 아니냐, 자기성이냐 아니냐 등에 의해 비열의 값은 결정된다.

2.2. 비열의 역사적 발달

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

(에너지 균등 분배원리 : 1차원의 진동자의 에너지는 운동에너지 $P^2/2m$ 과 $m\omega^2x^2/2$ 의 합에 비례하는 위치에너지에 의해서 결정된다. 이 원리에 의하면 각 항들은 평균적으로 1/2 kT의 기여를 하므로, 두항이 합해지면 kT의 기여를 하게된다. 3차원에서 자유롭게 진동하는 원자의 에너지는 1차원의 3배이므로 전체 평균 에너지는 3kT가 된다.)

$$Um = 3N_A k_B T = 3RT \quad (9)$$

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

위 식으로부터 정압비열을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$C_{v,m} = \partial U_m / \partial T = 3R \quad (10)$$

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

이후 수십 년간 과학 기술의 발달로 낮은 온도에서 열용량에 관한 실험적 연구가 이루어 졌다. 일반적으로 온도가 감소함에 따라 Dulong & Petit의 법칙이 심하게 벗어난다는 것을 알게 되었다. 모든 금속의 몰 열용량은 낮은 온도에서 3R보다 작으며 T가 0에 가까워짐에 따라 영으로 접근한다는 것을 알게 되었다. 저온에서 비열에 대한 고전적 해석이 잘못되어 고체 내에서 원자의 동적거동에 관한 실험적, 이론적 연구를 수행하기 시작하였다.

2.3. Lattice Specific Heat

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

가. Einstein model

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

$$U = 3N\bar{E} = \frac{3N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (11)$$

여기서 N 은 몰수, E 는 평균에너지, \hbar 는 ω 는, k_B 는 Boltzmann 상수를 나타낸다. 위 식을 미분하여 비열을 구할 수 있다.

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{K_B T} \right)^2 e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \quad (12)$$

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

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

$$e^{\hbar\omega/k_B T} = 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad \text{이므로 내부에너지와 비열은 다음과 같다.}$$

$$U = \frac{3N\hbar\omega}{1 + (\hbar\omega/k_B T) - 1} = 3Nk_B T \quad (13)$$

$$C_v = \frac{\partial u}{\partial T} = 3N_B = 3R \quad (\text{the Dulong and Petit law}) \quad (14)$$

따라서 온도가 높을 경우 비열은 Dulong and Petit 값과 일치한다.

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

내부에너지와 비열은 다음과 같다.

$$U = 3N\hbar w \exp\left(-\frac{\hbar w}{k_B T}\right) \quad (15)$$

$$C_v = 3Nk_B\left(\frac{\hbar w}{k_B T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar w}{k_B T}\right) \quad (16)$$

온도가 절대 0도에 가까워짐에 따라 비열 값도 0에 가까워진다.

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

나. Debye model

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

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2\nu^3} \int_0^{w_p} dw \frac{w^3}{e^{\hbar w/k_B T} - 1} = \frac{3V k_B^4 T^4}{2\pi^2\nu^3 \hbar^3} \int_0^{x_p} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (17)$$

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

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

여기서 θ 는 Debye 온도를 나타낸다.

total phonon energy

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (18)$$

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 v^3 k_B T^2} \int_0^{w_D} dw \frac{w^4 e^{-\hbar w/\tau}}{(e^{-\hbar w/\tau} - 1)^2} \\ &= 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \end{aligned} \quad (19)$$

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

저온의 영역에서 즉 $x_D \rightarrow \infty$ 에서

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \int_0^{\infty} dx x^3 \sum_{s=1}^{\infty} \exp(-sx) = 6 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^4} = \frac{\pi^4}{15}$$

$$T \ll \theta \quad U \cong 3\pi^4 Nk_B T^4 / 5\theta^3 \quad (20)$$

$$C_V \cong \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \cong 234Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \quad (21)$$

위 식이 Debye의 T^3 법칙을 나타내는 것으로, 저온에서 비열은 온도의 3승에 비례한다. 그림 2-1은 Einstein model에 의한 비열과 Debye model에 의한 비열을 나타낸 것이다. Debye model에 의한 비열이 Einstein model에 의한 비열보다 약간 크게 나타났다. Debye 온도는 온도감소에 따라 비열이 $3R$ 에서 급격히 줄어들기 시작하는 온도를 나타낸다.

다. Anharmonic effect

Einstein과 Debye는 고체 원자가 harmonic vibration을 한다는 가정하에 비열을 나타내는 모델을 확립하였다. 조화진동은 다음과 같은 가정하에서 이루어진다.

- No thermal expansion.
- adiabatic and isothermal elastic const. are equal.
- elastic constants : independent of T, P
- heat capacity : const. in high temp. $T > \theta$

그러나 실제로는 이와 달리 온도가 높아짐에 따라 비열 값이 Dulong & Petit 값보다 커지게 된다. 이는 고체 원자가 온도 증가에 따라 비 조화진동을 하기 때문이다. 그림

2-2는 copper의 비열을 나타낸 것이다. 점선은 조화 진동의 기여를, 실선은 조화 진동 비열과 비조화 진동 비열을, 그리고 둥근점과 사각점은 neutron scattering을 이용하여 측정된 비열 값을 나타내는 것이다. 비 조화진동의 영향을 해석하기 위한 방법은 열 역학 물성을 준조화 (quasiharmonic)와 완전비조화 (explicitly anharmonic)의 기여로 나누어 연구하는 것이다. 다른 방법은 주파수의 온도 의존성을 알 경우 neutron spectroscopy data로부터 구할수 있는 total (조화와 비조화의 합) 격자 엔트로피 (lattice entropy) 또는 격자 비열 (lattice specific heat)을 같이 고려하는 것이다. 총 격자 비열값과 측정값과의 차이는 전도전자 (conduction electron)에 의한 것으로 해석되고 있다.

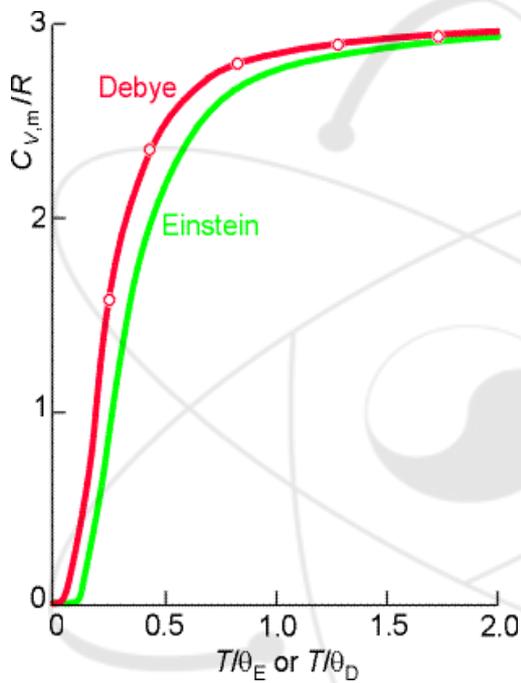


Fig. 2-1 Temperature variation of the specific heat in the Einstein and Debye models.

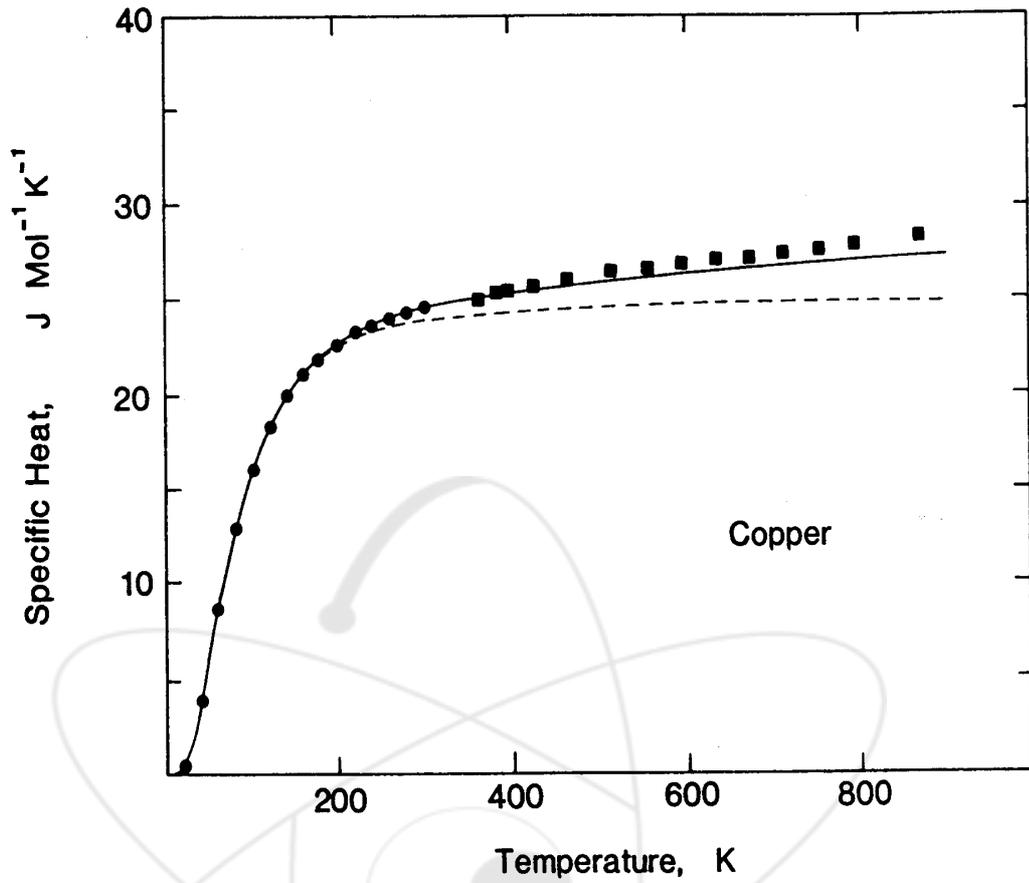


Fig. 2-2 Comparison of the hamonic contribution (dashed curve) and the total harmonic plus anharmonic contribution (solid curve) of the lattice vibrations to the specific heat of copper as determined from neutron scattering measurements with calorimetric measurements of C_p (solid circles, solid squares). The difference between the total lattice contribution and the calorimetric data is well accounted for by the contribution from the conduction electrons.

- 준조화와 완전 비조화 격자 비열

비조화성(anharmonicity)이 작을 경우 Helmholtz 자유에너지는 다음과 같이 쓰여질 수 있다.

$$F(V, T) = F^{qh} + F^a$$

여기서 F^{qh} 는 준조화 기여, F^a 는 완전 비조화 기여를 나타낸다.

비열도 자유에너지의 미분이므로 다음과 같이 준조화와 완전조화로 나누어 나타낼 수 있다.

$$C_v(V, T) = C_v^{qh} + C_v^a \quad (22)$$

고온에서 ($T > \theta_D$) 완전 비조화 기여에 의한 비열은 $C_v^a = 3RAT$ 이다.

- 총 격자비열

일반적으로 진동 주파수는 일정압력에서 측정되기 때문에 총 격자 비열은 다음과 같이 정압비열로 나타낸다.

$$C_p^l = \int_0^{\nu_m} \frac{(\hbar \omega / K_B T)^2 e^{\hbar \omega / k_B T}}{(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)^2} \left(1 - \frac{T}{\nu} \frac{d\nu}{dT}\right) g(\nu) d\nu \quad (23)$$

라. Lattice vacancy effect

온도가 더 올라 녹는점까지 증가하면 비열은 비 이상적인 증가를 보인다. 이는 고체의 비조화운동과 녹는점 부근에서 발생하는 vacancy 때문으로 해석된다. 고체에서 vacancy의 농도는 온도에 따라 다음과 같이 증가한다.

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

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

$$\begin{aligned} C_{vac} &= \frac{d}{dT} (n_v N_A E_f) = R(E_f/k_B T)^2 A \exp[-E_f/k_B T] \\ &= R(E_f/k_B T)^2 n_v \end{aligned} \quad (24)$$

2.4. Electronic Specific Heat

전자에 의한 비열은 전도전자의 운동에너지로 설명된다. 에너지 ϵ 를 갖는 전자의 확률은 Fermi-Dirac 분배함수로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$f(E) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/k_B T} + 1}$$

그림 2-3은 F-D 함수를 여러 온도에서 Fermi 온도 $T_F = \epsilon_F/k_B$ 의 함수로 나타낸 것이다. 0 K에서 $0 < \epsilon/\epsilon_F < 1$ 영역에서는 모든 에너지레벨은 완전히 채워져있고 반대로 $\epsilon/\epsilon_F > 1$ 에서는 비어있는 step function으로 나타난다. 그러나 온도가 증가함에 따라 $0 < \epsilon/\epsilon_F < 1$ 영역의 전자들이 여기되어 줄어들고 $\epsilon/\epsilon_F > 1$ 의 영역으로 들어간다. $T \ll T_F$ 의 온도에서 비열에 미치는 전도전자 가스의 영향은 적다. $k_B T$ 에너지를 얻는 전자의 분율은 T/T_F 이므로 내부에너지 증가는 $N_A(T/T_F)k_B T$ 이며, 전자의 비열은 $C_e \approx 2RT/T_F$ 이다. 실온에서 C_e 는 약 10^{-2} R로서 격자비열의 1% 정도이다.

$k_B T \ll \epsilon_F$ 의 저온구간에서 0에서 T 까지 가열할 때 전자비열은 다음과 유도할 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta U &= U(T) - U(0) \\ \Delta U &= \int_0^\infty d\epsilon \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) - \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon D(\epsilon) \quad (25) \\ D(\epsilon) &: \text{No. of orbitals per unit energy range} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_e &= \frac{dU}{dT} = \int_0^\infty d\epsilon (\epsilon - \epsilon_F) \frac{df}{dT} D(\epsilon) \\ C_e &\approx D(E_F) \int_0^\infty dE (E - E_F) \frac{df}{dT} \\ C_{el} &= k_B^2 T D(E_F) \int_{-E_F/k_B T}^\infty dx x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \quad (26) \end{aligned}$$

low temp. $\rightarrow e^x \sim 0$ at $x = -\frac{E_F}{K_B T}$

\therefore 적분구간 $-\frac{E_F}{K_B T} \rightarrow -\infty$ 로 교환 가능

$$\int_{-\infty}^\infty dx x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{\pi^2}{3}$$

$$C_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 D(E_F) k_B^2 T$$

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{3N}{2E} \quad \Rightarrow \quad D(E_F) = \frac{3N}{2E_F} = \frac{3N}{2k_B T_F}$$

$$C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B T / T_F \quad (27)$$

따라서 전자비열은 $T \ll T_F$ 구간에서도 T 에 선형적으로 비례한다.

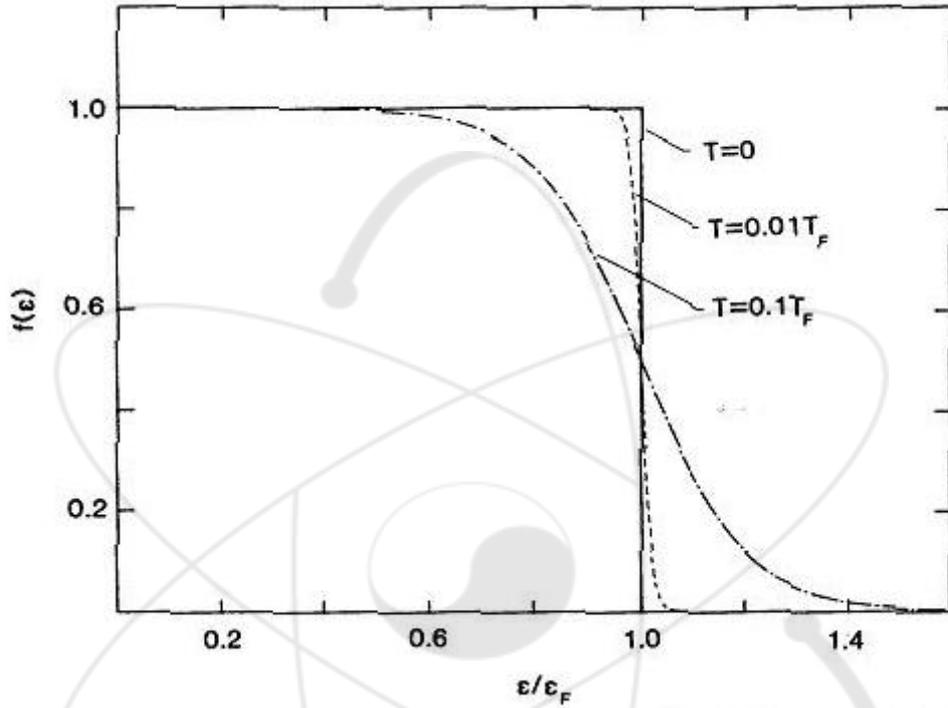


Fig. 2-3. Variation of the Fermi-Dirac function as a function of energy for various temperatures.

2.5 자기 비열 (Magnetic Specific Heat)

고체에서 자기의 여기에 의한 비열이 있다. 저온에서는 ferromagnet과 ferrimagnet에서 비열은 $T^{3/2}$ 에 비례하며, antiferromagnet에서는 T^3 에 비례한다. 더 고온에서는 자기는 비열이 λ -type의 비정상적인 상승을 수반하는 order-disorder transition을 겪는다. 비정상의 형태는 2차 상변태의 특징이다. 또다른 비정상은 Schottky 비정상으로 paramagnet의 비열에서 나타난다. 이들 비정상은 저온에서 관찰될 때 비열곡선에서 최대 R의 크기를 갖는 peak로 나타난다.

표 2-1은 저온, $T \leq \theta_D/50$, 중간 온도, $\theta_D/50 \leq T \leq \theta_D$, 고온, $T \geq \theta_D$ 의 온도구간에 따라 여러 종류의 비열에 대한 이론적인 결과를 함수로 나타낸 것이다.

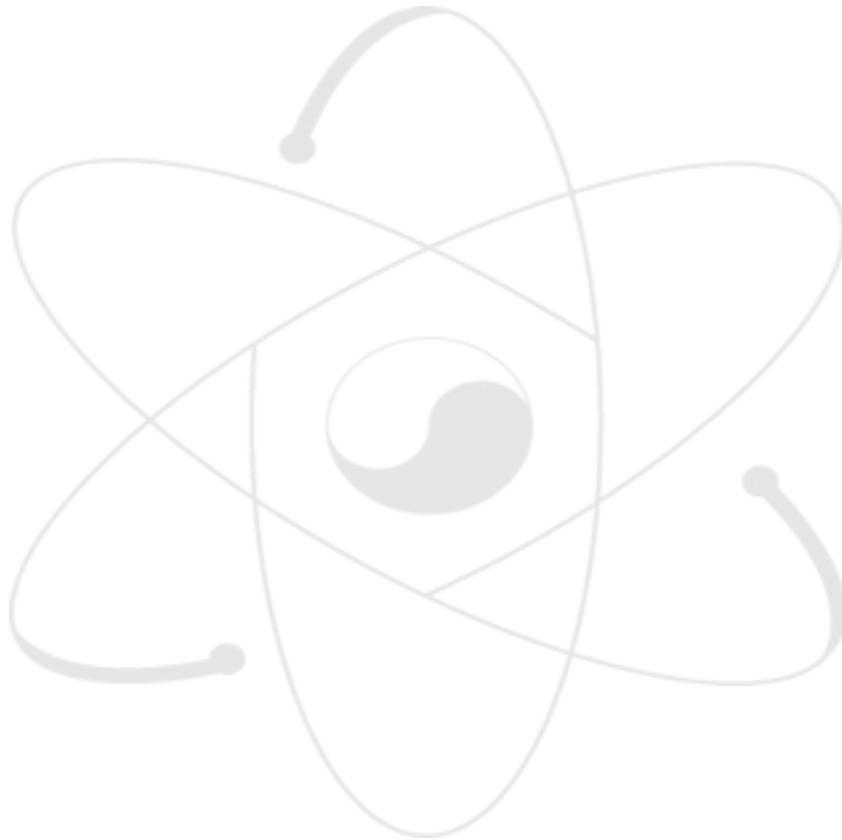


Table 2-1. A Summary of Theoretical Results for the functional Form of Various Contributions to the Specific Heat of a Solid

Source of Specific Heat	Sect. ^a	Functional Form of the Specific Heat		
		Low Temperatures ^b	Moderate Temperatures ^b	High Temperatures ^b
Dilation Contribution	1.1.2	$C_p - C_v = \frac{V_m \beta^2}{K_T} T$		
Lattice Vibrations: (1) Harmonic Contribution ^c	1.2.2	$C_v \sim \beta T^3$	$C_v(\frac{\theta_D}{T}) = 3R \left[\frac{T}{\theta_D} \right]^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}$	$C_v^h = 3R \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2 + \dots \right]$
(2) Anharmonic Contribution	1.2.7.1			$C_v^a = 3RAT$
Lattice Monovacancies	1.2.8			$C_{vac} = R \left(\frac{E_f}{k_B T} \right)^2 A \exp \left[- \frac{E_f}{k_B T} \right]$
Conduction Electrons (1) Normal State ^c	1.3.2		$C_e = \gamma T$	$C_e = \gamma \pi \left[1 - \frac{3\pi^2}{10} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$
(2) Superconducting State	1.3.3.2		$C_e = \alpha \gamma T_c \exp \left[- \frac{\Delta}{k_B T} \right]$ for $T < T_c$	
Spin Waves: (1) Ferromagnets or Ferrimagnets	1.4.1.1	$C_M \sim \beta T^3$		
(2) Antiferromagnets	1.4.1.2	$C_M \sim \beta T^3$		
Second-Order Phase Transitions: Critical Region	1.4.2.2		$C \sim A' (T_c - T)^{-\alpha}$ for $T < T_c$	$C \sim A (T - T_c)^{-\alpha}$ for $T > T_c$
Nuclear Schottky Effect	1.4.3.2	$C_N \sim D T^{-2}$		

^a Refers to the section of this chapter in which a discussion of the corresponding theoretical model is given.

^b Temperature ranges may be expressed in terms of the Debye characteristic temperature approximately as: low, $T \leq \theta_D/50$; moderate, $\theta_D/50 \leq T \leq \theta_D$; high, $T \geq \theta_D$.

$$C \sim A (T_c - T)^{-\alpha} \text{ for } T < T_c$$

2.6. 대표적인 비열 측정법

비열측정의 대표적인 방법들에 대하여 표 2-2에 나타내었다. 비열측정법은 사용목적, 재료의 상태, 정확도, 측정 조건 등의 여러 가지 환경에 따라 결정된다. 각 측정법의 특징과 사용법에 대해 개략적으로 설명하였다.

Table 2-2. Typical Method of Specific Heat Measurement

분류	측정법	장점	단점
통상의 칼로리미터	단열법	<ul style="list-style-type: none"> 가장 정확도가 높다 열완화현상(비열이상)의 측정에 적합하다 고체, 액체, 기체의 측정가능 	<ul style="list-style-type: none"> 시료의 양이 크다 (10-100g) 간편화가 용이하지 않다 고온에는 곤란한 점이 많고, 1000 K정도 까지가 한도
	투하법	<ul style="list-style-type: none"> 비교적 간편 1800 K까지는 엔탈피측정으로 정도양호 	<ul style="list-style-type: none"> 측정되는 양이 비열이 아니고 엔탈피이므로 미분에 의하여 비열을 산출해야한다 상 전이점 부근에서 측정에 난점
온도 주사에 의한 방법	시차주사 열량계법 (DSC)	<ul style="list-style-type: none"> 시료가 소량이라도 가능 비교적 간편, 고정도의 측정 시판 장치 있음 	<ul style="list-style-type: none"> 단열법에 비해 정확도가 떨어짐 괴상시료의 측정곤란 1000 K이상에서 측정곤란
	고속통진 가열법	<ul style="list-style-type: none"> 3000 K부근까지 측정이 가능, 정도도 비교적 양호 전기저항, 방사율의 동시측정 	<ul style="list-style-type: none"> 도전성의 성형체만 측정가능 1500 K이하에서는 측정이 불가능
펄스가열법	레이저 플래시법	<ul style="list-style-type: none"> 시료가 소량이라도 됨(1g이하) 80-1000 K까지 거의 동일한 고정도에서 측정가능 	<ul style="list-style-type: none"> 분체 액체시료의 측정 곤란 잠열의 측정곤란 시정수가 긴 완화현상은 측정 불가
주기가열법	AC법	<ul style="list-style-type: none"> 상대적 정도가 높다 시료가 미소해도 된다(10-100mg) 특수 조건하에서 측정이 비교적 용이 다른 물리량과 동시측정이 가능 	<ul style="list-style-type: none"> 절대값 측정이 곤란 잠열의 측정이 곤란 시정수가 긴 완화현상은 측정 불가

가. 단열 법

단열법은 시료에 가해진 열 공급이 손실없이 시료에 전해진다는 가정 하에 공급된 열량과 온도상승에 의해 비열이 구해진다. 고온에서 측정이 어려운 점은 단열과 복사에 따른 열손실이다. 측정방법에는 열을 연속적인 방법으로 가하는 방법과 단속적으로 가하는 방법으로 구분되어 질 수 있다. 연속적인 방법은 단열 실드를 일정속도로 승온하도록 외부 히터를 조절하면서, 동시에 단열실드와의 온도차가 0 이 되도록 시료 히터의 전류를 조절 한다. 이때 시료 히터의 전력을 w , 승온속도를 dT/dt 로 하면 비열은 다음과 같이 구해진다.

$$C_p = w/(dT/dt) \quad (28)$$

단속적인 방법은 주위로부터 단열되어 있는 시료에 열량(ΔQ)를 가하였을 때 발생하는 시료의 온도상승(ΔT)를 측정하여 식 (28)에 의해 구하는 방법과 시료의 온도상승을 일정의 온도구간(ΔT)로 하고, 각 온도 ΔT 를 상승시키는데 요하는 시간 M 을 측정하여 비열을 다음의 식에 의해 구하는 방법이 있다.

$$C_p = (W /\Delta T) \Delta t \quad (29)$$

나. 투하법

고온에서의 비열 측정은 투하법에 의해 엔탈피를 측정하고, 이를 온도로 미분하여 비열을 구하는 방법이 일반적으로 널리 이용되고 있다. 이 방법은 실온 이상의 온도에서 평형상태로 유지한 시료를 실온 부근의 열량계에 투하하여 시료가 열량계 중에서 평형온도가 될 때까지 방출하는 열량(엔탈피)을 측정한다. 측정된 엔탈피로부터 비열을 구하는 해석으로는 측정치를 실험식에 피팅하여 피팅식을 미분하여 구하는 방법이 사용되어 왔으나, 가정된 실험식에 의한 비열과 다른 비열 값이 얻어질 경우가 있고, 상 전이점이나 작은 열 이상을 발견 못할 가능성도 있다. 이상과 같은 문제점을 해결하기위해 QLLR(Quasi Local Linear Regressions)법은 엔탈피 변화의 온도 의존성을 아주 작은 온도 범위에서는 직선 근사가 된다고 가정하고, 연속하는 5점의 엔탈피를 직선 회귀하여 이직선의 기울기로부터 가운데 점의 비열로 하는 방법이 제안되었다. 이 방법의 도입으로 이전에는 검출하지 못한 미소한 열 이상점을 비교적 잘 검출할 수 있도록 되었다.

다. 시차 주사 열량계 법 (DSC:Differential Scanning Calorimeter)

일반적으로 DSC는 열유속형과 열보상형으로 분류되며, 열유속형은 시료의 온도를 등

온 상승시켜 측정시료와 기준시료와의 온도차를 측정하는 방법이고, 열보상형은 측정시료와 기준시료의 온도차가 항상 0이 되도록 히터의 가열 입력을 조절하는 방법이다. 일반적인 DSC의 측정방법으로 일정온도 구간에서 일정 온도속도로 상승시켰을 때 반응기의 출력을 먼저 구하고, 다음으로 표준시료(일반적으로 NIST의 SRM-720, 사파이어가 사용됨)를 기준시료로 하여 측정한다. 마지막으로 원하는 시료를 측정하여 아래의 식을 이용하여 비열을 구한다.

$$C_s = \frac{m_R}{m_s} = \frac{Y_S - Y_B}{Y_R - Y_B} C_R \quad (30)$$

여기서 m은 질량, C는 비열, Y는 단위시간당 가해진 열량을 나타내며, 하첨자 s는 측정시료, R은 표준시료를 나타낸다.

이와 같이 주사된 전 구간의 표준시료와 측정시료와의 상대적인 크기에 구하는 방법을 주사법이라 하며, 주사된 온도영역의 전 구간을 적분하여 적분구간의 평균적인 비열을 구하는 방법을 엔탈피법이라 한다.

라. 레이저 플래시법

시료 전면에 펄스레이저를 입사시켜 시료 후면의 온도이력으로부터 열 확산도를 구하는 방법으로서 시료의 온도상승과 절대적인 입사 열량을 구함으로써 동시에 비열을 구할 수 있는 방법으로 제시되었다. 그러나 입사열량을 구하기가 어려워 비열 측정에 많은 난점이 있었으나, 비열 값을 알고 있는 표준시료를 사용하여 상대적인 입사열량을 구하는 방법이 제안된 후 시판 중의 레이저 플래시 장치의 비열 측정법으로 널리 이용되고 있다. 표준 시료를 사용한 상대적인 방법이나 액체질소 온도부터 약 1 K 까지 측정가능하며, 측정시간이 수초 내에 완료된다는 장점을 지니고 있다.

마. 통전가열법

초고온에서의 비열을 측정할 수 있는 효과적인 방법이나 전도성인 재료만 측정이 가능하며, 세라믹이나 비전도성 절연물의 측정이 불가능한 단점을 지니고 있다. 금속 시료의 양단에 콘덴서에 1 에너지를 . 1ms - 1s이내에 1000-3000 A의 대전류를 흘려서 직접 시료를 가열하여 1500 K에서 용점까지 순식간에 도달하게 하고, 시료의 온도는 시료중앙의 구멍으로부터의 방사를 고속 파이로미터를 이용하여 측정하며, 비열은 다음식에 의해 구해진다.

$$C_p = \frac{Q}{(dT/dt)_h - (dT/dt)_c} \quad (31)$$

여기서 h 는 가열, c 는 냉각을 가르킨다.

바. AC법

교류적으로 열을 발생시켜(광을 초파를 이용하여 교류적으로 만들) 시료에 가하여, 시료의 온도상승을 DC성분과 AC성분으로 검출한다. 적당한 주파수에 따라 아래식과 같이 비열은 AC성분의 진폭 T_{ac} 에 역 비례한다.

$$T_{AC} = \frac{Q_0}{2\omega C_p} \quad (32)$$

이와 같은 AC성분의 검출은 로크인 증폭기를 사용하여 아주 고감도로 측정이 가능하고, 소량의 시료로서 미세한 비열 변화를 알 수 있는 유력한 방법이다. 실제 측정에서는 비열을 알고 있는 기준시료의 AC성분의 크기를 미리 측정한 후, 측정하고자 하는 시료의 AC성분 크기와 상대적인 크기로 비열을 결정한다.



3. 산화물 핵연료의 비열

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

$$C_p = (C_p - C_v) + C_l + C_e + C_M + C' \quad (8)$$

여기서 $(C_p - C_v)$ 는 팽창 비열, C_l 는 격자진동 비열, C_e 는 전도전자 비열, C_M 은 자기 비열, C' 는 vacancy와 order-disorder transformation에 의한 비열을 나타낸다. UO_2 는 일반 산화물과는 달리 고온에서 전자 전도성을 갖으며, CaF_2 구조와 같이 λ transition 이 약 $0.8T_m$ 에서 발생한다. 이 때문에 비열의 기구도 달라진다. 산화물핵연료의 비열에 관한 연구는 많은 실험적 연구[2-11, 13, 15, 22, 24-36, 42]와 review 및 해석적 연구 [12, 14, 16-21, 23, 37-41, 43]가 수행되어졌다. UO_2 [2-7, 9-12, 16-21, 23, 25, 32, 34, 35-43], PuO_2 [8, 22, 23], 혼합핵연료 [7, 13-15, 37-41], SIMFUEL을 비롯하여 불순물이 함유된 UO_2 [24-33, 42], non-stoichiometric 혼합핵연료[2, 7, 11, 13-15, 31, 43] 및 조사된 핵연료 [42]의 비열들이 연구되었다.

가. 비열 기구

Kerrisk and Clifton[12]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 정압 비열, C_d 는 팽창 비열로 $\alpha^2 VT/\eta$ 로 나타내었다. 여기서 $\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_p$, $\eta = -1/V((\partial V/\partial P)_T)$ 이다.

1400 K 이상의 온도에서 비열의 급격한 상승은 UO_2 격자의 결함으로 해석하였다. 결함형성에 위한 과잉비열(excess heat capacity)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_D = \frac{A}{T^2} \exp(-E_D/RT) \quad (33)$$

여기서 E_D 는 결함형성에너지를 나타낸다.

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

$$C_p(T) = \frac{K_1 \theta^2 \exp(\theta/T)}{T^2 [\exp(\theta/T) - 1]^2} + 2K_2 T + \frac{K_3 E_D}{RT^2} \exp(-E_D/RT) \quad (34)$$

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

엔탈피는 위 식을 적분하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta H(T) = \int C_p(T) \approx K_1 \theta \{ [\exp(\theta/T) - 1]^{-1} - [\exp(\theta/298) - 1]^{-1} \} + K_2 (T^2 - 298^2) + K_3 \exp(-E_D/RT) \quad (35)$$

Kerrisk and Clifton은 UO_2 에 대해, Gibby 등[14]은 UO_2 -(20-25)wt% PuO_2 에 대해 위 식의 상수와 결합 형성 에너지 등을 다음과 같이 구하였다.

Table 3-1. Constants in Eqs (34) and (35)

Constant	Units	UO_2 [12]	UO_2 -(20-25)wt% PuO_2 [14]
θ	K	535.285	539
E_D	kcal/mole	37.6946	40.1
K_1	cal/mole-K	19.1450	19.53
K_2	cal/mole-K	7.84733×10^{-4}	9.25×10^{-4}
K_3	cal/mole-K	5.64373×10^6	6.02×10^6

그림 3-1과 2는 Kerrisk and Clifton에 의해 제안된 모델식을 이용하여 각기 다른 과학자들에 의해 온도구간에서 측정된 실험 데이터를 나타낸 것이다. 모델식이 측정데이터와 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

이상의 모델 식은 엔탈피와 비열을 가장 잘 나타내는 식으로 많은 과학자와 핵연료 성능코드에 이용되고 있다.

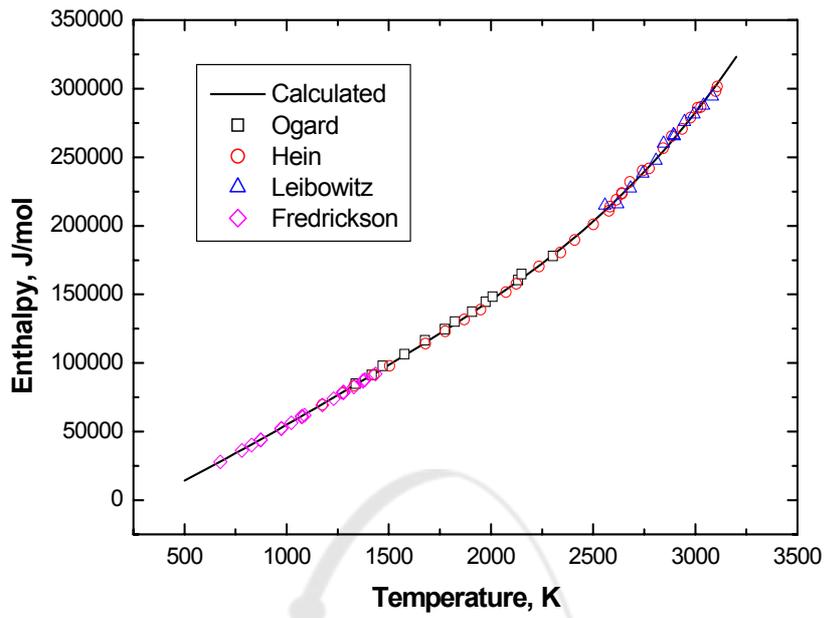


Fig. 3-1. High temperature enthalpy of UO_2 as a function of temperature.

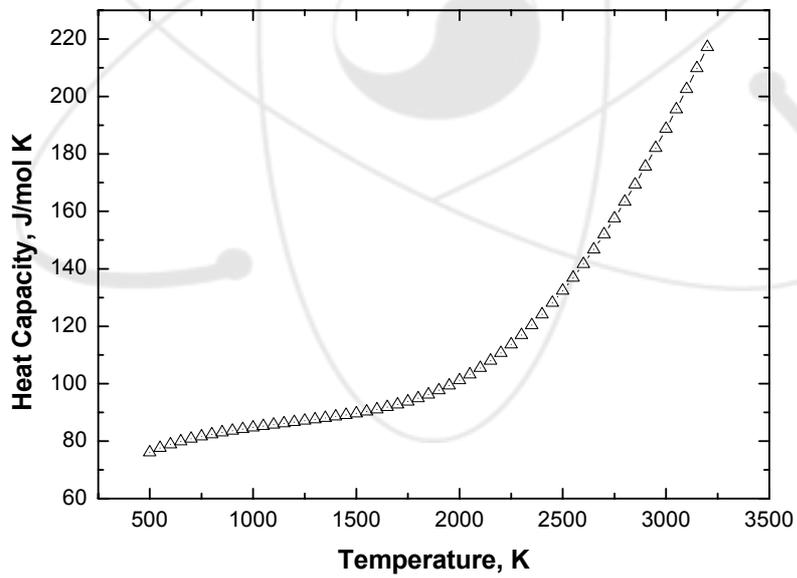


Fig. 3-2. High temperature heat capacity of UO_2 as a function of temperature.

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

$$C_p = C_{ph} + C_{anh} + C_{sch} + C_d + C_{ex} \quad (8)$$

여기서 C_{ph} 는 격자진동 비열, C_{anh} 는 격자 비조화 진동 비열, C_{sch} 는 Schottky 결함 비열, C_d 는 팽창비열, C_{ex} 은 과잉비열을 나타낸다. 그림 3-3은 Browning이 제안한 각 비열기구를 온도에 따라 나타낸 것이다.

비열에 미치는 기구 중 격자진동에 의한 비열이 가장 크게 나타났으며 비조화 진동 비열이 가장 작게 나타났다.

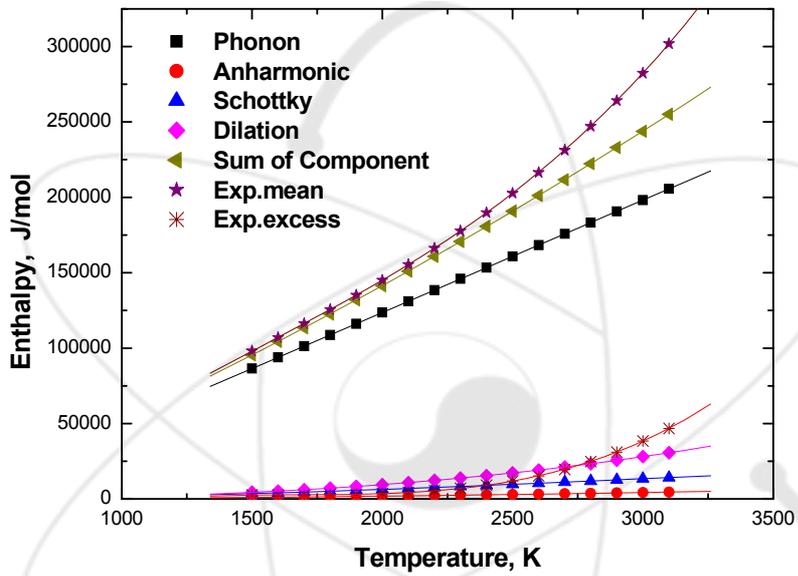


Fig. 3-3. Components contribution to the enthalpy of UO_2 as a function of temperature.

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

$$\begin{aligned} C_{anh} &= 2B^2kRT/K^3 \\ &\approx 1.3 \times 10^{-5} C_{ph}T \text{ cal/mol-K} \end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} C_d &= a^2TV/\beta \\ &= 1.09 \times 10^{-5} T^{1.65} \text{ cal/mol-K} \end{aligned} \quad (37)$$

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.

$$\Delta H_{ex} = A + Be^{-C/RT} \quad (38)$$

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

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

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

1) RT - 1000 K

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

2) 1000 - 1500 K

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

3) 1500 - T_t (2670 K)

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

McInnes and Catlow[16,17]는 UO_2 와 같은 fluoride 구조를 갖는 CaF_2 , $SrCl_2$, K_2S , ThO_2 및 PuO_2 의 비열을 비교 분석하여 UO_2 비열의 변칙적인 증가 원인을 해석하였

다. 일반적으로 fluoride 구조를 갖는 재료의 비열 증가는 anion Frenkel defect 때문으로 알려져 있다. 그러나 UO_2 는 이런 재료와는 달리 녹는점 근처에서 높은 전기전도도를 갖는 반도체이므로 valence band에서 conduction band로의 이동되는 전자가 열에너지를 흡수한다. valence- conduction band의 전자이동에너지는 2 eV이고 defect 형성에너지는 5 eV로서 전자의 이동이 비열의 급격한 상승에 더 큰 영향을 미치는 것으로 해석하였다. electron charge transfer reaction이 UO_2 의 과잉비열에 주도적인 영향을 미친다. 더 고온에서는 Frenkel defect가 중요한 영향을 미치며 다른 fluoride 구조의 재료와 비교할 때 전자이동에 기인한 비열에 중첩되어 녹는점의 수백도 이내에서 peak가 발생한다.

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

4) $T_t - T_m$

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

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

나. 모델식

초기 UO_2 의 비열에 관한 연구는 대부분 calorimeter를 이용하여 엔탈피를 구하고 엔탈피를 온도의 함수로 표현한 뒤 이를 미분하여 비열을 구하였다. 이는 엔탈피를 표현하는 식에 따라 이를 미분하여 구하는 비열은 큰 차이가 발생한다. 1981년 Fink [37]는 그동안 발표된 많은 UO_2 의 비열에 관한 자료를 분석하여 λ -transition (2670 K) 이후의 엔탈피를 온도의 1차식으로 표현하였고 이를 미분한 결과 2670 K 이상에서 녹는점까지의 비열은 일정하다고 발표하였다. 그러나 Ronchi 등 [36]은 새로 개발한 laser flash 장치를 이용하여 고온에서 정확한 비열을 측정하였다. 그들은 2670 K 이상의 온도에서도 small polaron의 형성, 비조화진동 및 Schottky-trios 등에 의해 비열은 계속 상승하다고 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.

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

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

$$H_T - H_{298.15} = A + BT + CT^2 + DT^1 \quad (39)$$

$$C_p = B + 2CT - DT^2 \quad (40)$$

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

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

$$H_T - H_{298} = A + BT + CT^2 + DX/(1+X) \quad (41)$$

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

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

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

$$C_p(T) = \frac{K_1 \theta^2 \exp(\theta/T)}{T^2 [\exp(\theta/T) - 1]^2} + 2K_2 T + \frac{K_3 E_D}{RT^2} \exp(-E_D/RT) \quad (42)$$

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

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

다. O/M

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

라. 혼합핵연료, SIMFUEL과 불순물 함유 UO_2

일반적으로 혼합핵연료의 경우 UO_2 보다 엔탈피와 비열이 높은 것으로 나타났다[7]. $U+Pu$ 의 혼합 핵연료의 엔탈피와 비열이 크게 나타난 것은 PuO_2 가 UO_2 보다 엔탈피는 5~20%, 비열의 경우 10~40% 정도 크기 때문이다. 또한 stoichiometry의 엔탈피가 hypostoichiometry의 엔탈피보다 높게 나타났다. $(U_{1-y}Pu_y)O_2$ MOX 핵연료의 경우 UO_2 와 PuO_2 가 이상적인 고용체를 형성하는 것으로 간주하여 Neumann-Kopp 법칙에 따라 다음과 같이 나타낼 수 있다 [23, 40, 41].

$$[H(\tau)-H(298)]U_{1-y}Pu_yO_2 = (1 - y)H(UO_2) + yH(PuO_2) \quad (43)$$

$$C_p(U_{1-y}Pu_yO_2) = (1 - y)C_p(UO_2) + yC_p(PuO_2) \quad (44)$$

여기서 y 는 PuO_2 의 몰분율을 나타내며, $H(UO_2), C_p(UO_2)$ 는 각각 온도에 따른 UO_2 의 엔탈피와 비열, $H(PuO_2), C_p(PuO_2)$ 는 온도에 따른 PuO_2 의 엔탈피와 비열을 나타낸다. Takahashi와 Asou[29]는 $U_{0.858}Gd_{0.142}O_2$ 의 경우도 역시 혼합핵연료와 같이 Neumann-Kopp의 법칙을 적용하여 다음의 식을 제안하였다. .

$$C_p(U_{0.858}Gd_{0.142}O_2) = 0.858C_p(UO_{2.086}) + 0.07C_p(Gd_2O_3) \quad (45)$$

사용후핵연료 또는 연소중의 핵연료의 특성에 관한 연구에 활용되고 있는 SIMFUEL의 경우 일반적으로 UO_2 의 비열보다 크며, 연소도가 증가할수록 비열은 약간 증가하

나 고온에서는 거의 유사한 값을 나타낸다. 8 at% 연소도의 SIMFUEL과 UO₂의 비열 차이는 단지 1.5%에 지나지 않는다[30, 31]. 이는 실험 오차 범위 내에서 동일하다고 할 수 있다.

SIMFUEL의 비열은 Fink 등이 제안한 식에서 연소도의 영향을 나타내기 위하여 온도의 1차 항의 상수를 다음의 식으로 수정하여 구할 수 있다.

$$k'_2 = k_2(1 + 0.011\beta) \quad (46)$$

여기서 β 는 연소도를 나타낸다.

Ayama 등[42]은 연소도가 증가함에 따라 비열은 감소하는 것으로 발표했으며, 조사된 UO₂의 비열은 1000 K 이하의 온도에서는 조사되지 않은 UO₂보다 낮게 나타났으나, 그 이상의 온도에서는 높게 나타났다고 발표했다. 이들 결과는 실험 오차 범위 안에 드는 것으로 조사된 UO₂와 조사되지 않은 UO₂의 비열은 오차 범위 내에서 동일한 것으로 생각된다.

1980년대 후반과 90년대 초 일본의 나고야대학에서는 direct heating pulse 방법으로 UO₂와 불순물 (Gd [24, 25], Ti, Nb, Sc [26], Eu [27], Y, F.P. [28])이 포함된 UO₂의 비열을 측정하였다. 그들은 일정온도 이상에서는 비열이 급격히 상승하는 것으로 발표하였다. Verrall and Lucuta [32]와 Matzke 등 [33]은 SIMFUEL과 UO₂의 비열을 측정하였으나, 나고야대학에서 발견한 급격한 상승은 발견하지 못하였다고 발표하였으며, 나고야 대학에서 사용한 direct heating pulse 방법이 표준화되지 않은 점과 재료의 소결온도 (1573 K)가 너무 낮아 불순물이 원자 크기의 혼합이 이루어지지 않은 것을 문제점으로 지적하였다.

마. 비열에 대한 모델 제안

앞에서 살펴본바와 같이 UO₂의 경우 온도에 따른 비열 기구가 다르기 때문에 비열을 명확히 나타내기는 쉽지 않다. 그러나 많은 과학자들의 노력으로 실험식과 이론식이 충분히 정립되었다고 할 수 있다. 표 3-2는 본 연구에서 검토한 자료들의 목록이다. 이들 자료들을 대상으로 UO₂, UO_{2+x}, PuO₂, MOX 및 SIMFUEL의 비열을 나타내는 식을 제안하고자 한다.

1) UO₂

그림 3-4과 5는 UO₂의 엔탈피와 비열을 나타낸 것이다. Kerrisk and Clifton[12]은 비열의 기구를 바탕으로 근거가 있는 이론적인 식을 제시하였으며, 최근 대부분의 비열에 관한 검토보고서에서 제안되고 있는 식이다. Fink[39]는 Kerrisk and Clifton의 식과 Maier and Kelly[44]가 제안한 식을 동시에 제안하고 있으며, 두식이 거의 동일하다고 발표하였다.

본 연구에서도 Fink[39]가 제안한 식을 다음과 같이 제안한다.

$$H(T) - H(298.15) = C_1 \theta [(e^{\theta/T} - 1)^{-1} - (e^{\theta/298.15} - 1)^{-1}] + C_2 [T^2 - 298.15^2] + C_3 e^{-E_a/T} \quad (47)$$

$$C_p = \frac{C_1 \theta^2 e^{\theta/T}}{T^2 (e^{\theta/T} - 1)^2} + 2C_2 T + \frac{C_3 E_a e^{-E_a/T}}{T^2} \quad (48)$$

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

또한 위의 식들을 7항의 다항식으로 다음과 같이 나타내었다.

$$H(T) - H(298.15) = -21.1762 + 52.1743t + 43.9735t^2 - 28.0804t^3 + 7.88552t^4 - 0.52668t^5 + 0.71391t^6, \quad (49)$$

$$C_p(T) = 52.1743 + 87.951t - 84.2411t^2 + 31.542t^3 - 2.6334t^4 + 0.71391t^5, \quad (50)$$

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

2) UO_{2+x}

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

$$C_p = \frac{C_1 \theta^2 e^{\theta/T}}{T^2 (e^{\theta/T} - 1)^2} + 2C_2 T + \frac{y C_3 E_a e^{-E_a/T}}{T^2} \quad (51)$$

마지막 항에 y (=O/M)를 추가하여 O/M 비의 영향을 나타내었다. 그림 3-6은 위식에 의한 UO_{2+x} 의 온도에 따른 비열을 나타낸 것이다.

3) SIMFUEL

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

$$C_p = \frac{k_1 \theta_E^2 \exp(\theta_E/T)}{T^2 (\exp(\theta_E/T) - 1)^2} + k_2 T + \frac{k_3 E_D}{2RT^2} \exp(-E_D/RT) \quad (52)$$

여기서

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

그림 3-7은 위 식을 이용하여 그린 SIMFUEL의 비열을 나타낸다.

4) 혼합핵연료

(U_{1-y}Pu_y)O₂ 혼합 핵연료의 경우 UO₂와 PuO₂가 이상적인 고용체를 형성하는 것으로 간주하여 엔탈피와 비열을 Neumann-Kopp 법칙에 따라 다음과 같이 제안한다.

$$[H(\tau)-H(298)]U_{1-y}Pu_yO_2 = (1 - y)H(UO_2) + yH(PuO_2) \quad (53)$$

$$C_p(U_{1-y}Pu_yO_2) = (1 - y)C_p(UO_2) + yC_p(PuO_2) \quad (54)$$

여기서 y 는 PuO₂의 몰분율을 나타내며, $H(UO_2)$, $C_p(UO_2)$ 는 각각 온도에 따른 UO₂의 엔탈피와 비열, $H(PuO_2)$, $C_p(PuO_2)$ 는 온도에 따른 PuO₂의 엔탈피와 비열을 나타낸다. PuO₂는 Harding 등이 제안한 식을 본 연구에서 제안한다.

$$H(\tau)-H(298) = - 32481 + 228656\tau + 43346\tau^2 - 11270\tau^3 + 987.72\tau^4 + 1970.71\tau^5 + 744.21\tau^{-1} \quad (55)$$

$$C_p T_m = 228656 + 86692\tau - 33810\tau^2 + 3950.5 \tau^3 + 9853.53\tau^4 - 744.21\tau^{-2} \quad (56)$$

여기서 τ 는 T/T_m 을 나타낸다.

그림 3-8은 위식을 이용하여 구한 PuO₂와 혼합핵연료의 비열을 나타낸 것이다.

Table 3-2. List of reviewed papers

Author	Materials	Method	Temp. Range (K)	Data, Recom. Eq.,	Eq. Type	Source
Moore, Kelly [2]	U, UO ₂ , UO ₃	Drop	400~1500	H-data H-eq. C _p -eq	III	J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2105
Conway, Hein [3]	UO ₂	adiabatic drop	1100~2500	H-eq.	II	J. Nucl. Mater 15(1965) 149
Hein, Flagella Conway [4]	UO ₂	adiabatic	1200~3270	H-eq.	II	J. Am. Cer. Soc. 51(1968) 291
Hein, Flagella [5]	UO ₂	adiabatic	1200~3100	H-data H-eq. C _p -eq	IV	GEMP-578 (1968)
Hein, Sjudahl, Szwarc [6]	UO ₂	adiabatic	1200~3100	H-data H-eq. C _p -eq	IV	J. Nucl. Mater 25(1968)99
Orgard, Leary [7]	UO ₂ U _{0.802} PuO _{0.198} O _{2.00} U _{0.802} PuO _{0.198} O _{1.98}	isothermal drop	1100~2500	H-data H-eq	II	IAEA, Vienna (1969) 651
Kruger, Savage [8]	PuO ₂	isothermal drop	192~1400	H-data H-eq. C _p -eq	III	J. Chem. Phys. 49(1968)4540
Leibowitz, Chasanov, Mishlor [9]	UO ₂	adiabatic	2500~3100	H-data H-eq.	III	J. Nucl. Mater 29(1969)356
Fredrickson Chasanoy [10]	UO ₂	Drop	500~1500	H-data H-eq. C _p -eq	III	J. Chem. Ther. 2 (1970) 623
Gronvold, Kveseth, Sveen, Tichy [11]	UO _{2.017} , UO _{2.254}	adiabatic drop	300~1000	C _p -data	II	J. Chem. Ther. 2 (1970) 665
Kerrisk, Clifton [12]	UO ₂	Review	483~3107	C _p -eq H-eq.	MATPRO	Nucl. Tech. 16(1972)531
Gibby [13]	U _{0.75} PuO _{0.25} O _{1.98} U _{0.75} PuO _{0.25} O _{1.95}	drop	298~1700	H-data H-eq. C _p -eq	III	HEDL-TME 73-19 (1973)

Table 3-2. List of reviewed papers(continued)

Author	Materials	Method	Temp. Range (K)	Data, Recom. Eq.,	Eq. Type	Source
Gibby, Clifton Leibowitz, Kerrisk [14]	(U,Pu)O _{2-x}	Analysis		H-eq. C _p -eq	MATPRO	J. Nucl. Mater 50(1974)155
Leibowitz, Chasanov, Fischer [15]	U _{0.8} PuO _{0.2} O _{1.97}	drop	2427~3003	H-data H-eq	II	ANL-8082
MacInnes, Catlow [16, 17]	UO ₂	review	The C _p of UO ₂ should be attributed to electron transitions rather than Frenkel defect generation			J. Nucl. Mater 89(1980)354, SRD R140
Harding, Marsi, Stoneham [18,19]	UO ₂	calculation	Eletron defects make a major contribution to the specific heat anomaly			J. Nucl. Mater 92(1980)73, TP827
Browning [20]	UO ₂	review	C _p =C _{ph} +C _{anh} + C _{sch} +C _{dil} +C _{ex}			J. Nucl. Mater 98(1981) 345
Hyland, Stoneham [21]	UO ₂	evaluation	C _v ^{anh} =2.46×10 ⁻⁴ T cal/mol-K			J. Nucl. Mater 96(1981)1
Oetting [22]	PuO ₂	drop	298~1610	H-data H-eq. C _p -eq	III	J. Nucl. Mater 105(1982)257
Harding, Martin Potter [23]	UO ₂ , PuO ₂	review	H-eq., Cp-eq. The recommended for the stoichiometric oxide should be used for hyperstoichiometric oxide			EUR 12402 (1989)
Inaba, Naito, Ogyama [24]	U _{1-y} Gd _y O ₂	direct heating pulse	310~1500	C _p -eq	III	J. Nucl. Mater 149(1987)341
Naito [25]	UO ₂ U _{1-y} Gd _y O ₂	direct heating pulse	310~1500	C _p -gr		J. Nucl. Mater 167(1989)30
Matsui, Arita Naito [26]	UO ₂ +Ti, Nb, Sc	direct heating pulse	300~1500	C _p -gr		Solid State Io. 49(1991)195
Matsui, Kawase Naito [27]	(U _{1-y} Eu _y)O ₂	direct heating pulse	300~1550	C _p -eq	III	J. Nucl. Mater 186(1992)254

Table 3-2. List of reviewed papers(continued)

Author	Materials	Method	Temp. Range (K)	Data, Recom. Eq.,	Eq. Type	Source
Matsui, Arita Naito [28]	UO ₂ +Y UO ₂ +F.P.	direct heating pulse	300~1500	C _p -graph		J. Nucl. Mater 188(1992)205
Takahashi, Asou [29]	U _{1-y} Gd _y O ₂	drop DSC	400~1000 400~1500	H-data H-eq. C _p -eq	III	J. Nucl. Mater 201(1993)108
Lucuta, Matzke, Verrall,Tasman [30]	SIMFUEL	DSC	300~1700	C _p -data		J. Nucl. Mater 188(1992)198
Lucuta, Matzke, Verrall [31]	(SIMFUEL) _{2+x}	DSC	300~1500	C _p -data		J. Nucl. Mater 223(1992)51
Verrall, Lucuta [32]	UO ₂ SIMFUEL	DSC	300~1673	C _p -graph		J. Nucl. Mater 228(1996)251
Matzke, Lucuta, Verrall, Henderson [33]	UO _{2+x} SIMFUEL _{2+x}	DSC	373~1673	C _p -data C _p -eq.	MATPRO	J. Nucl. Mater 228(1996)251
Morita, Fischer, Thurnay [34]	UO ₂ MOX	Review	For UO ₂ , Fink's eq.(1982) For MOX, Harding' eq.(1989)			
Ronchi, Musella Sheindlin, Hyland [35, 36]	UO ₂	Laser Flash	RT~2900	C _p -data		J. App. Phy. 85(1999)776 J.Alloys and Comp.213/214 (1994) 159
Fink [37-39]	UO ₂ MOX	Review	MATPRO, III			J. Nucl. Mater 102(1981)17 J. Nucl. Mater 279(2000)1 ANL/RE-97/2
Carbajo, Yoder, Popov, Ivanov [40, 41]	UO ₂ MOX	Review	For UO ₂ , Fink's eq.(2000) For PuO ₂ , Fink's eq.(1982) For SIMFUEL, Lucuta' eq.			J. Nucl. Mater 299(2001)181 ORNL/TM-20 00/351
Amaya, Une, Minato [42]	UO ₂ SIMFUEL SIMFUEL+Gd Irradiated	DSC	325~1673	C _p -eq	III	J. Nucl. Mater 294(2001)1
Kurepin [43]	UO ₂ -UO _{2.25}	Assessme nt	800~14000	C _p -data C _p -eq	III	J. Nucl. Mater 303(2002)65

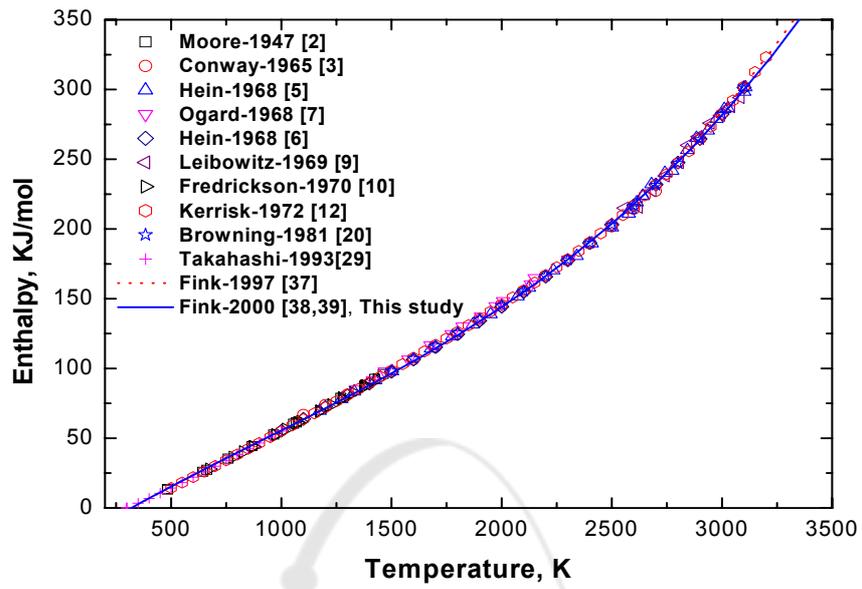


Fig. 3-4. Enthalpy of UO_2 .

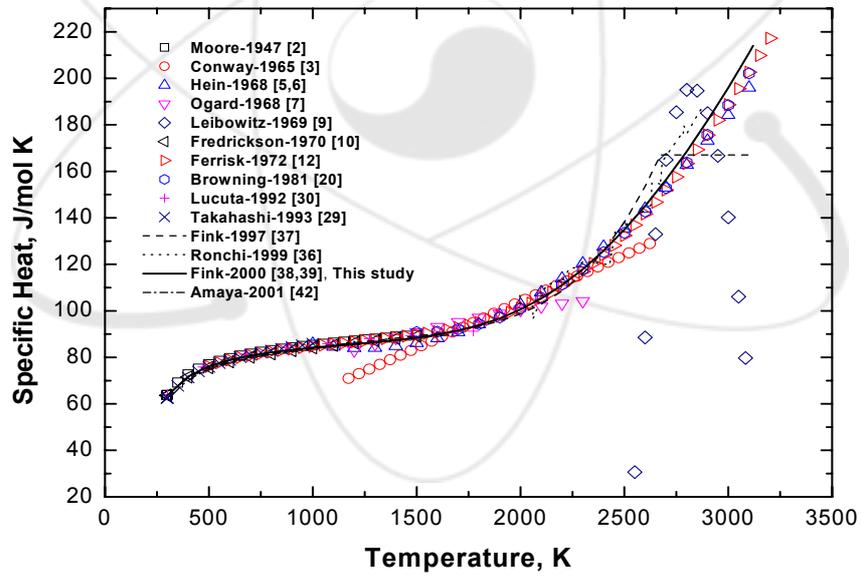


Fig. 3-5. Specific heat of UO_2 .

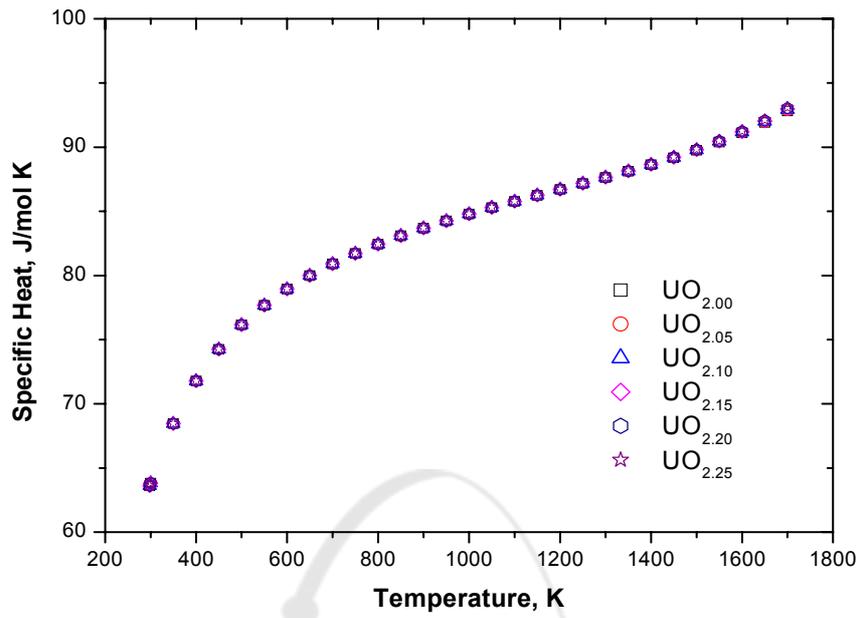


Fig. 3-6. Specific heat of UO_{2+x} .

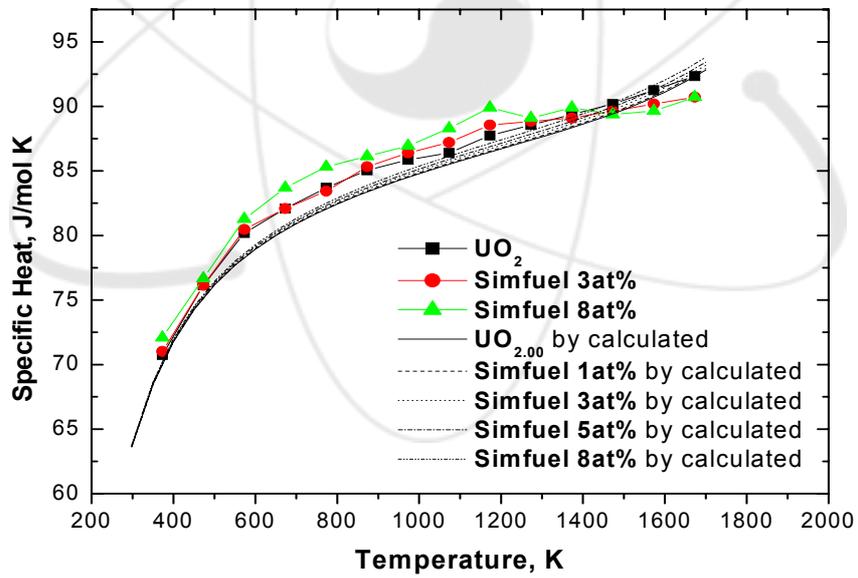


Fig. 3-7. Specific heat of SIMFUEL.

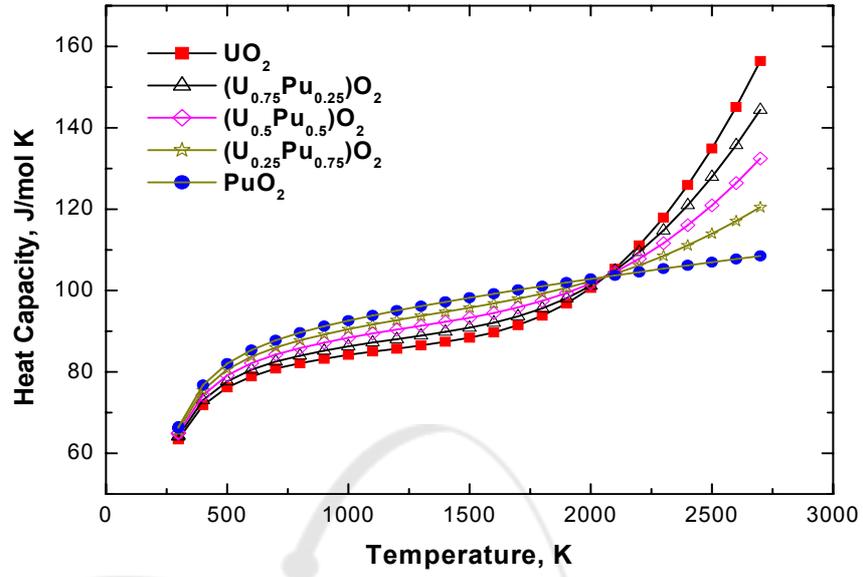


Fig. 3-8. Specific heat of PuO_2 and MOX.

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. P.L. Dulong and A.T. Petit, Ann. Chim. Phys., 10 (1819) 395
2. G.E. Moore and K.K. Kelley, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 2105.
3. J.B. Conway and R.A. Hein, J. Nucl. Mater., 15, 1 (1965) 149
4. R.A. Hein, P.N. Flagella, and J.B. Conway, J. Am. Ceramic. Soc., 51, 5 (1968) 291
5. R.A. Hein and P.N. Flagella, GR report, GEMP-578, General Electric Feb. 16, 1968
6. R.A. Hein, L.H. Sjudahl and R. Szwarc, J. Nucl. Mater., 25 (1968) 99
7. A.E. Ogard and J.A. Leary, Thermodynamics of Nuclear Materials (IAEA, Vienna, 1968) p. 651
8. O.L. Kruger and H. Savage, J. Chem. Phys., 49, 10 (1968) 4540
9. L. Leibowitz, L.W. Mishler and M.G. Chasanov, J. Nucl. Mater., 29 (1969) 356
10. D. R. Frederickson and M.G. Chasanov, J. Chem. Thermodynamics, 2 (1970) 623
11. F. Gronvold, N.J. Kveseth, A. Sveen, and J. Tichy, J. Chem. Thermodynamics, 2 (1970), 665
12. J.F. Kerrisk and D.G. Clifton, Nucl. Tech., 16 (1972) 531.
13. R.L. Gibby, Enthalpy and Heat Capacity of $U_{0.75}Pu_{0.25}O_{2-x}$, HEDL-TME-73-19 January (1973)
14. R.L. Gibby, L. Leibowitz, J.F. Kerrisk and D.G. Clifton, J. Nucl. Mater., 50 (1974) 155
15. L. Leibowitz, D.F. Fischer and M.G. Chasanov, ANL8082 (1974)
16. D.A. MacINNES and C.R.A. Catlow, J. Nucl. Mater., 89 (1980) 354
17. D.A. MacINNES and C.R.A. Catlow, SRD, R140, May (1979)
18. J.H. Harding, P. Masri and A.M. Stoneham, J. Nucl. Mater., 92 (1980) 73
19. J.H. Harding, P. Masri and A.M. Stoneham, TP827, March (1980)
20. P. Browning, J. Nucl. Mater., 98 (1981) 345
21. G.J. Hyland and A.M. Stoneham, J. Nucl. Mater., 96 (1981) 1
22. F.L. Oetting, J. Nucl. Mater., 105 (1982) 257

23. J.H. Harding, D.G. Martin and P.E. Potter, EUR, 12402 (1989)
24. H. Inaba, K. Naito and M Oguma, J. Nucl. Mater., 149 (1987) 341
25. K. Naito, J. Nucl. Mater., 167 (1989) 30
26. T. Matsui, Y. Arita and K. Naito, Solid State Ionics, 49 (1991) 195

27. T. Matsui, T. Kawase and K. Naito, J. Nucl. Mater., 186 (1992) 254
28. T. Matsui, Y. Arita and K. Naito, J. Nucl. Mater., 188 (1992) 205
29. Y. Takahashi and M. Asou, J. Nucl. Mater., 201 (1993) 108
30. P.G. Lucuta, Hj. Matzke, R.A. Verrall and H.A. Tasman, J. Nucl. Mater., 188 (1992) 198
31. P.G. Lucuta, Hj. Matzke and R.A. Verrall, J. Nucl. Mater., 223 (1995) 51
32. R.A. Verrall and P.G. Lucuta, J. Nucl. Mater., 228 (1996) 251
33. Hj. Matzke, R.A. Verrall and P.G. Lucuta, J. Henderson, J. Nucl. Mater., 247 (1997) 121
34. K. Morita, E.A. Fischer and K. Thurnay, Nuclear Engineering and Design 183 (1998) 193
35. C. Ronchi and G.J. Hyland, J. Alloys and Compounds, 213/214 (1994) 159
36. C. Ronchi, M. Sheindlin, M. Musella and G.J. Hyland, J. App. Phys., 85, 2 (1999) 776
37. J.K. Fink, M.G. Chasanov and L. Leibowitz, J. Nucl. Mater., 102 (1981) 17
38. J.K. Fink, J. Nucl. Mater., 279 (2000) 1
39. J.K. Fink and M.C. Petri, ANL, RE-97/2, February (1997)
40. J.J. Carbajo, G.L. Yoder, S.G. Popov and V.K. Ivanov, J. Nucl. Mater., 299 (2001) 181
41. S.G. Popov, J.J. Carbajo, V.K. Ivanov, G.K. Yoder, ORNL/TM-2000/351 (2000)
42. M. Amaya, K. Une and K. Minato, J. Nucl. Mater., 294 (2001) 1
43. V.A. Kurepin, J. Nucl. Mater., 303 (2002) 65
44. C.G. Maier and K. K. Kelley, J. Am. Chem. Soc. 54, 3243 (1932)

부록. 산화물 핵연료의 비열 특성 자료 검토

이산화우라늄을 토대로 한 핵연료의 비열에 관한 자료를 종합 분석하였다. 이산화 우라늄을 비롯하여, PuO_2 , $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$, 불순물이 함유된 UO_2 , 연소도에 따른 영향을 파악하기 위한 모의 핵연료 (SIMFUEL)를 위주로 엔탈피와 비열의 데이터 및 모델식을 분석하였다. 비열 기구에 대해서도 분석하였다.

1) G.E. Moore and K.K. Kelley [2]

Moore and Kelley 는 우라늄 금속과 이산화우라늄 및 삼산화우라늄의 엔탈피를 drop method를 이용하여 측정하였다. 그림 A-1은 Moore 등이 측정한 엔탈피를 나타낸 것이다. 산화물의 경우 비정상적인 거동을 보이지 않으나 금속의 경우 935 K와 1045 K에서 엔탈피 값의 급격한 전이가 발견되었다. 전이 온도 935 K에서 엔탈피와 엔트로피는 각각 680 cal/g과 0.73 cal/K-g이었으며, 1,045 K에서 엔탈피와 엔트로피는 각각 1,165 cal/g과 1.113 cal/K-g이었다. 그들은 실험결과를 다음의 온도함수로 나타내었다.

U-metal

$$\text{U}(\alpha): H_T - H_{298.16} = 3.15T + 4.22 \times 10^{-3}T^2 - 0.80 \times 10^5 T^{-1} - 1046 \quad (\text{A-1-1})$$

$$\text{U}(\beta): H_T - H_{298.16} = 10.38T - 3525 \quad (\text{A-1-2})$$

$$\text{U}(\gamma): H_T - H_{298.16} = 9.10T - 1026 \quad (\text{A-1-3})$$

$$\text{UO}_2 : H_T - H_{298.16} = 19.20T + 0.81 \times 10^{-3}T^2 + 3.957 \times 10^5 T^{-1} - 7124 \quad (\text{A-1-4})$$

$$\text{UO}_3 : H_T - H_{298.16} = 22.09T + 1.27 \times 10^{-3}T^2 + 2.973 \times 10^5 T^{-1} - 7696 \quad (\text{A-1-5})$$

비열은 위의 엔탈피 식을 미분하여 다음과 같이 구하였다.

$$\text{U}(\alpha): C_p = 3.15 + 8.44 \times 10^{-3}T + 0.80 \times 10^5 T^{-2} \quad (\text{A-2-1})$$

$$\text{U}(\beta): C_p = 10.38 \quad (\text{A-2-2})$$

$$\text{U}(\gamma): C_p = 9.10 \quad (\text{A-2-3})$$

$$\text{UO}_2: C_p = 19.20 + 1.62 \times 10^{-3}T - 3.957 \times 10^5 T^{-2} \quad (\text{A-2-4})$$

$$\text{UO}_3: C_p = 22.09 + 2.54 \times 10^{-3}T - 2.973 \times 10^5 T^{-2} \quad (\text{A-2-5})$$

2) J.B. Conway and R.A. Hein [3]

Conway와 Hein은 2350 °C까지의 온도범위에서 adiabatic drop calorimeter를 이용하여 UO_2 의 엔탈피를 측정하였다. 그들은 그들의 실험결과를 다음과 같이 온도의 2차

함수로 나타내었다.

$$H_T - H_{298} = 21.71 + 3.1 \times 10^{-2} T + 1.77 \times 10^{-5} T^2 \quad (\text{A-3})$$

그림 A-2는 온도에 따른 엔탈피의 변화를 나타낸 것이다. 그들은 2000 K까지 1% 이내의 오차범위에서 Moore와 Kelly의 결과와 일치한다고 발표하였다.

3) R.A. Hein, P.N. Flagella and J.B. Conway [4]

Hein 등은 UO_2 의 엔탈피와 용해열을 adiabatic drop calorimeter를 이용하여 3270 K까지의 온도 범위에서 측정하였다. 엔탈피 데이터는 녹는점에서 불연속점을 나타내고 있으며, 약 3115 K이었다. 이때의 용해열은 18.2 kcal/mol 이었다. 그림 A-3은 Hein 등이 구한 엔탈피를 온도에 따라 나타낸 것이다. 1200~3100 K의 온도범위에서 그들이 측정한 엔탈피를 다음과 같이 다항식으로 나타내었다.

$$H_T - H_{298} = -11,688 + 31.937T - 9.573 \times 10^{-3} T^2 + 2.577 \times 10^{-6} T^3 \quad (\text{A-4})$$

여기서 표준편차는 396 cal/mol 이다.

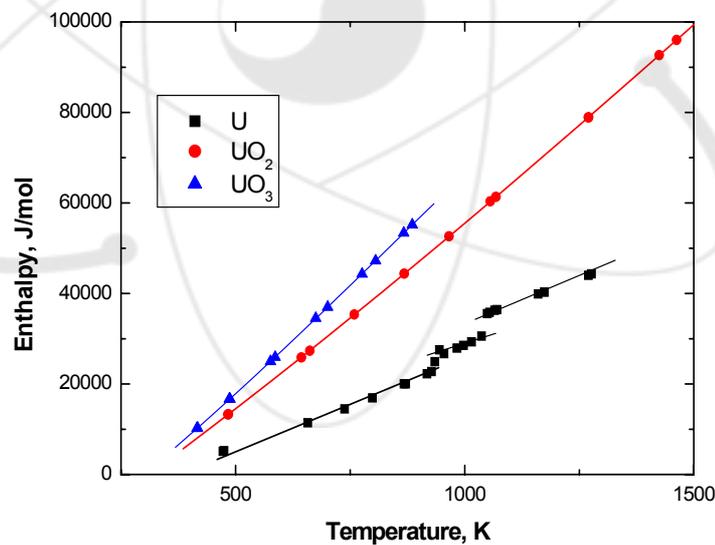


Fig. A-1. High temperature enthalpy of uranium, uranium dioxide and uranium trioxide as a function of temperature.

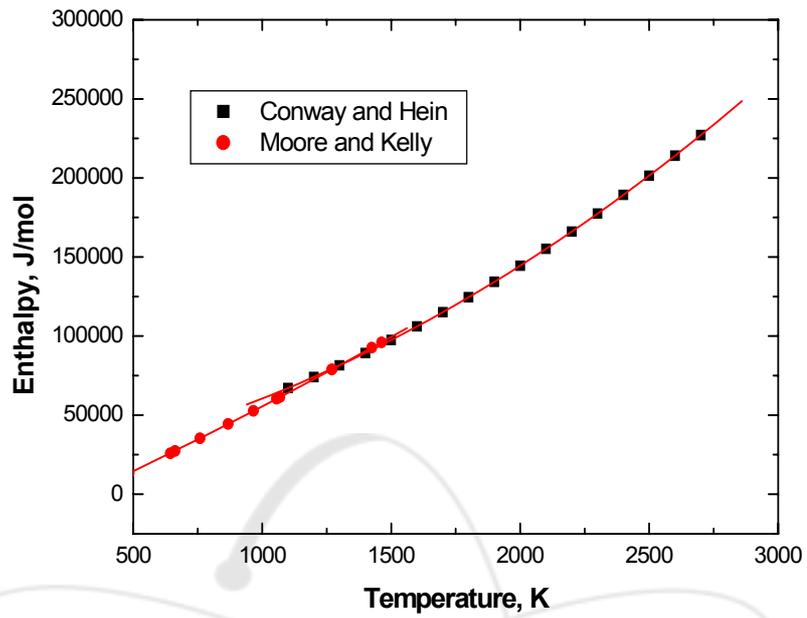


Fig. A-2. High temperature enthalpy of UO_2 as a function of temperature.

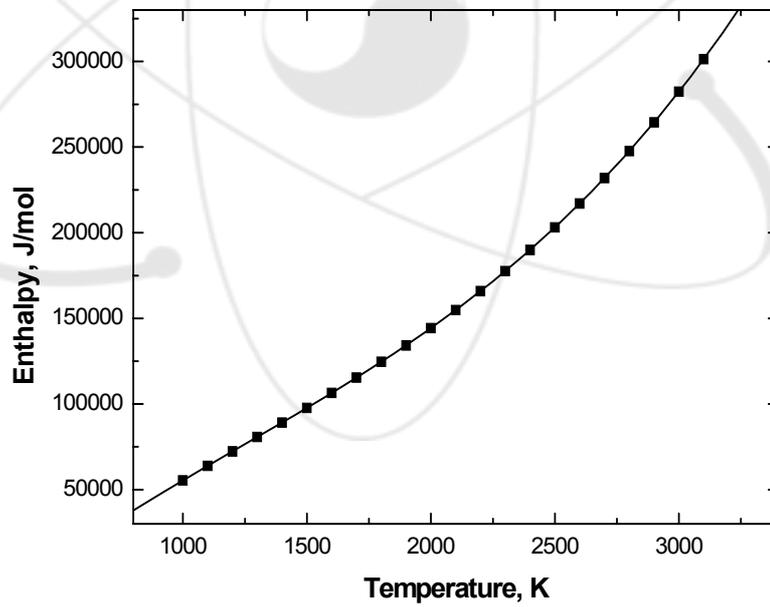


Fig. A-3. High temperature enthalpy of UO_2 as a function of temperature.

4) R.A. Hein and P.N. Flagella [5,6]

Hein과 Flagella는 1968년 UO_2 의 엔탈피를 *adiabatic calorimeter*를 이용하여 1200~3260 K의 온도범위에서 측정하였다. 그들은 실험결과를 가장 잘 나타낼 수 있는 실험식의 형태를 다음과 같이 나타내었다.

$$H_T - H_{298} = A + BT + CT^2 + DX/(1+X) \quad (\text{A-5})$$

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

그들의 실험결과를 위 식에 맞춰 다음과 같은 UO_2 의 엔탈피 식을 제시하였다.

$$H_T - H_{298} = 20.58T + 1.566 \times 10^{-4}T^2 + 42659X/(1+X) - 7760, \text{ cal/mole} \quad (\text{A-6})$$

여기서 $x = \exp(6.25 - 42659/RT)$ 를 나타낸다.

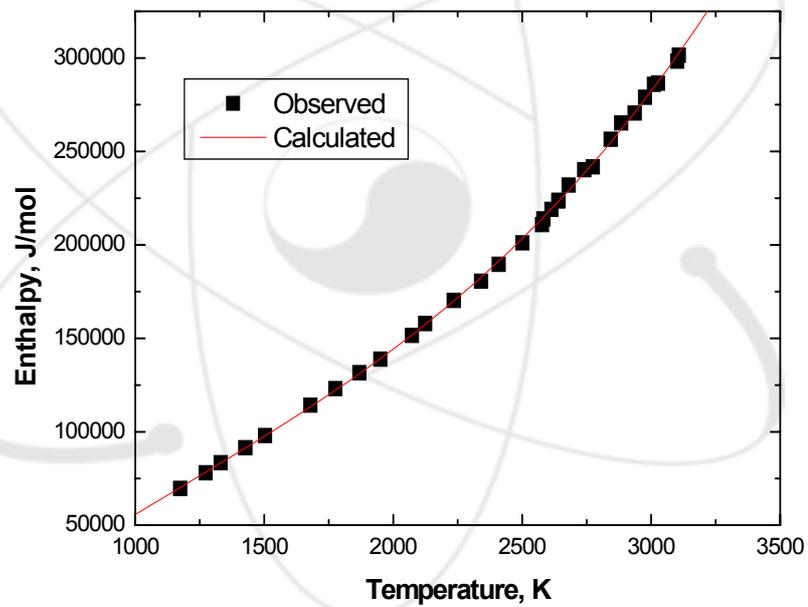


Fig. A-4. High temperature enthalpy of UO_2 as a function of temperature.

또한 비열은 위 식을 미분하여 다음의 식으로 나타내었다.

$$C_p = 20.58 + 3.132 \times 10^{-4} T + 42659^2 X / (1+X)^2 RT^2, \text{ cal/mole-K} \quad (\text{A-7})$$

여기서 $x = \exp(6.25 - 42659/RT)$ 를 나타낸다.

그들은 자신들의 실험결과와 Moore와 Kelley, Conway와 Hein 및 Orgard와 Leary의 실험결과와 잘 일치하는 것을 확인하였다.

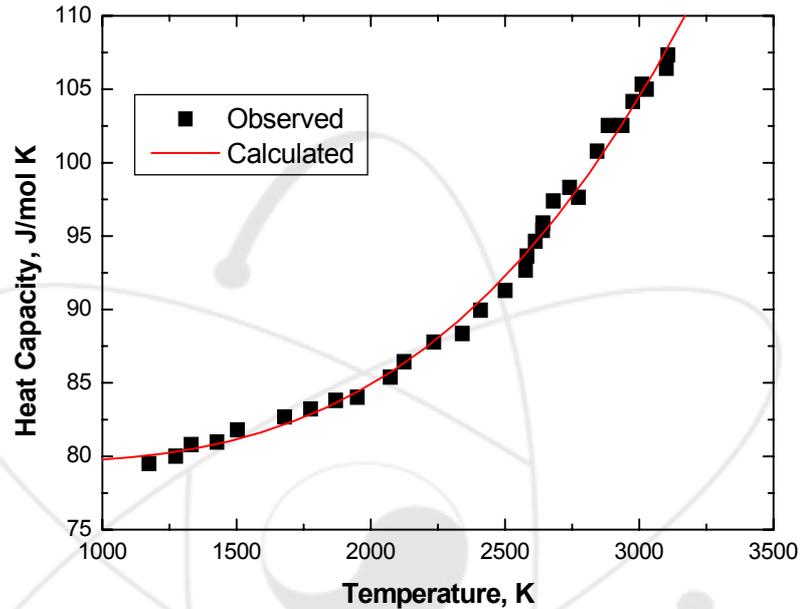


Fig. A-5. High temperature heat capacity of UO_2 as a function of temperature.

5) A.E. Ogard and J.A. Leary [7]

Orgard 와 Leary는 1967년 UO_2 와 $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ 의 비열을 등온 분위기에서 drop calorimeter를 이용하여 1100 ~ 2500 K의 온도범위에서 측정하였다. 그림 A-6은 그들이 측정한 엔탈피 결과를 나타낸 것이다. 또한 엔탈피의 실험결과와 엔탈피를 온도로 미분한 비열을 다음과 같이 온도의 다항식으로 나타내었다.

For UO_2 ;

$$H_T - H_{298} = -183.9 + 8.770T + 5.824 \times 10^{-3} T^2 - 6.694 \times 10^{-7} T^3 \quad (\text{A-8-1})$$

(1338 ~ 2303 K; 0.4 %)

For $U_{0.802}Pu_{0.198}O_{2.00}$;
 $H_T - H_{298} = 9403 - 7.071T + 1.393 \times 10^{-2}T^2 - 1.798 \times 10^{-6}T^3$ (A-8-2)
 (1168 ~ 2450 K; 0.3 %)

For $U_{0.802}Pu_{0.198}O_{1.98}$;
 $H_T - H_{298} = 549.9 + 8.004T + 5.773 \times 10^{-3}T^2 - 4.650 \times 10^{-7}T^3$ (A-8-3)
 (1176 ~ 2470 K; 0.8 %)

For UO_2 ;
 $C_p = 8.770 + 11.648 \times 10^{-3}T - 20.082 \times 10^{-7}T^2$ (A-9-1)

For $U_{0.802}Pu_{0.198}O_{2.00}$;
 $C_p = -7.071 + 2.787 \times 10^{-2}T - 5.394 \times 10^{-6}T^2$ (A-9-2)

For $U_{0.802}Pu_{0.198}O_{1.98}$;
 $C_p = 8.004 + 11.546 \times 10^{-3}T - 13.950 \times 10^{-7}T^2$ (A-9-3)

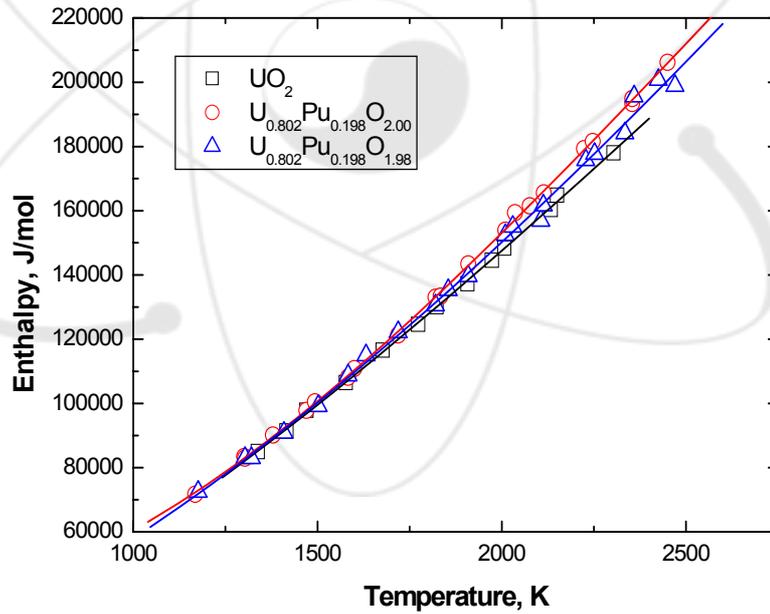


Fig. A-6. High temperature enthalpy of UO_2 and UO_2 - PuO_2 solid solutions as a function of temperature.

그들의 실험결과로부터 UO_2 보다 U+Pu 의 혼합 핵연료의 엔탈피가 더 높은 것으로 나타났다. UO_2 와 PuO_2 가 완전 고용체를 이루기 때문에 U+Pu 의 혼합 핵연료의 엔탈피와 비열이 크게 나타난 것은 PuO_2 가 UO_2 보다 엔탈피는 5~20%, 비열의 경우 10~40% 정도 크기 때문이다. 또한 stoichiometry의 엔탈피가 hypostoichiometry의 엔탈피보다 높게 나타났다.

비열의 경우 그림 A-7에서 알 수 있듯이 $\text{U}_{0.802}\text{Pu}_{0.198}\text{O}_{2.00}$ 의 비열이 온도상승에 따라 다른 재료에 비해 급격히 상승하는 것을 알 수 있다. 이는 엔탈피를 온도의 다항식으로 fitting 할 때 온도의 1차식의 부호가 다르게 나타났기 때문으로 생각 된다. 이처럼 엔탈피에서 비열을 유도할 때 큰 오차가 발생 할 수 있다.

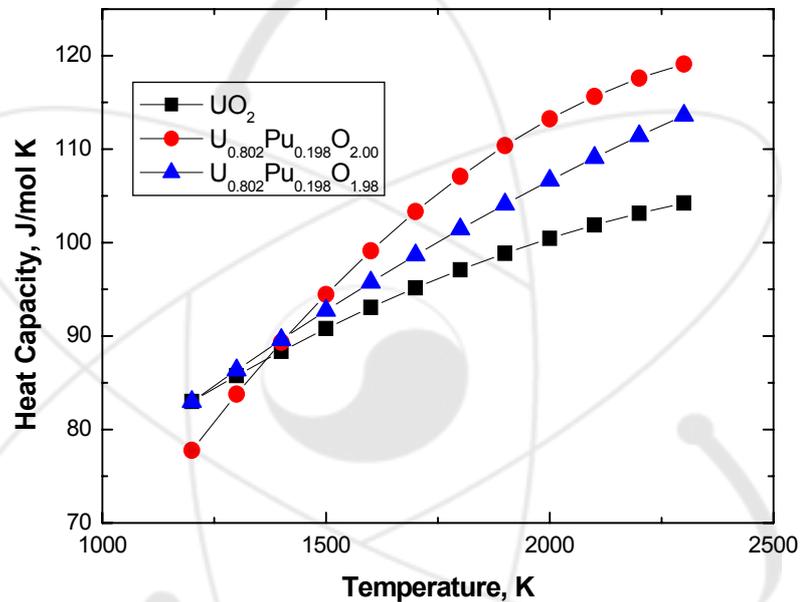


Fig. A-7. High temperature heat capacity of UO_2 and $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ solid solutions as a function of temperature.

이들은 또한 자신들의 결과와 Moore와 Kelley의 결과를 합해서 500~2300 K의 넓은 온도범위에서 UO_2 의 엔탈피와 비열의 온도함수를 다음과 같이 제시하였다.

$$H_T - H_{298} = -5356 + 16.866T + 1.732 \times 10^{-3} T^2 \quad (\text{A-10})$$

$$C_p = 16.866 + 3.464 \times 10^{-3} T \quad (500 \sim 2300 \text{ K}) \quad (\text{A-11})$$

6) Kruger and H. Savage [8]

Kruger와 Savage는 192~1400 K의 온도범위에서 PuO_2 의 엔탈피를 isothermal drop calorimeter를 이용하여 측정하였다. 그들은 실험결과를 Maier and Kelley가 제시한 식을 이용하여 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$H_T - H_{298} = -8468 + 22.18T + 1.040 \times 10^{-4} T^2 + 4.935 \times 10^{-5} T^3 \quad (\text{A-12})$$

$$C_p = 22.18 + 2.080 \times 10^{-4} T - 4.935 \times 10^{-5} T^2 \quad (\text{A-13})$$

그림 A-8, A-9는 그들의 실험결과와 그들이 제시한 식에 의한 그림을 동시에 나타낸 것이다. 그림으로부터 실험결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

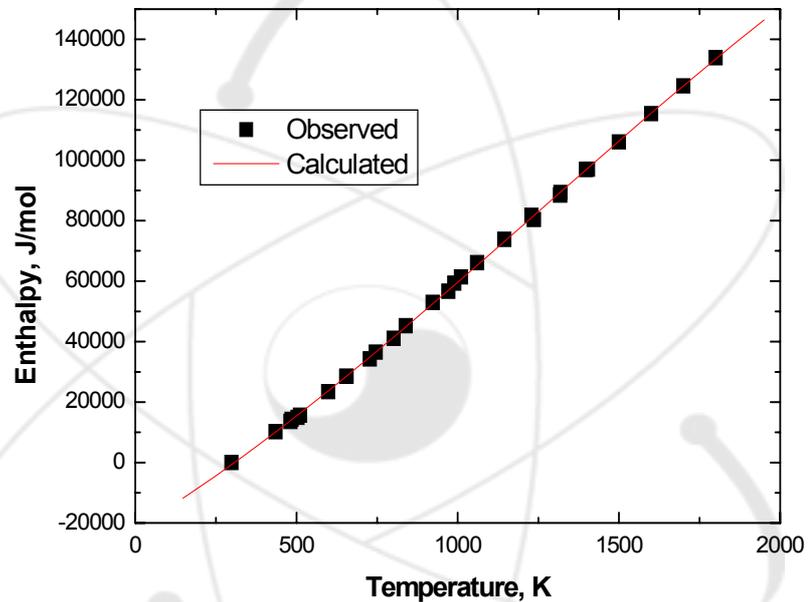


Fig. A-8. High temperature enthalpy of PuO_2 as a function of temperature.

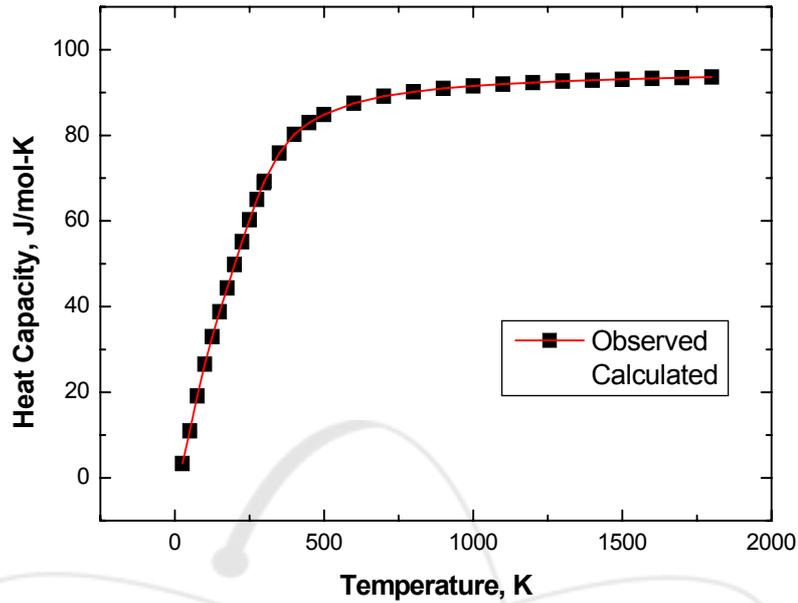


Fig. A-9. High temperature heat capacity of PuO₂ as a function of temperature.

7) L. Leibowitz, L.W. Mishler and M.G. Chasanov [9]

Leibowitz 등은 UO₂의 엔탈피를 2500 K에서 녹는점까지 *adiabatic calorimeter*를 이용하여 측정하였다. 그들은 그들의 실험결과를 이용하여 다음의 식을 제시하였다.

$$H_T - H_{298} = -1.04895 \times 10^7 + 3737.02T - 0.435709T^2 + 9.80305 \times 10^9 T^{-1} \quad (A-14)$$

여기서 표준오차는 155 cal/mole 이다.

또한 $H_T - H_{298} = 0$ 와 298 K에서 C_p 가 15.2 cal/mol-K 조건을 포함할 경우 다음의 식을 제시하였다.

$$H_T - H_{298} = 1.01236 \times 10^3 + 3.05767T + 6.39631 \times 10^{-3} T^2 - 7.43168 \times 10^5 T^{-1} \quad (A-15)$$

여기서 표준오차는 942 cal/mole 이다.

또한 그들은 그들의 결과가 Hein 등의 결과와 잘 일치한다고 발표하였다.

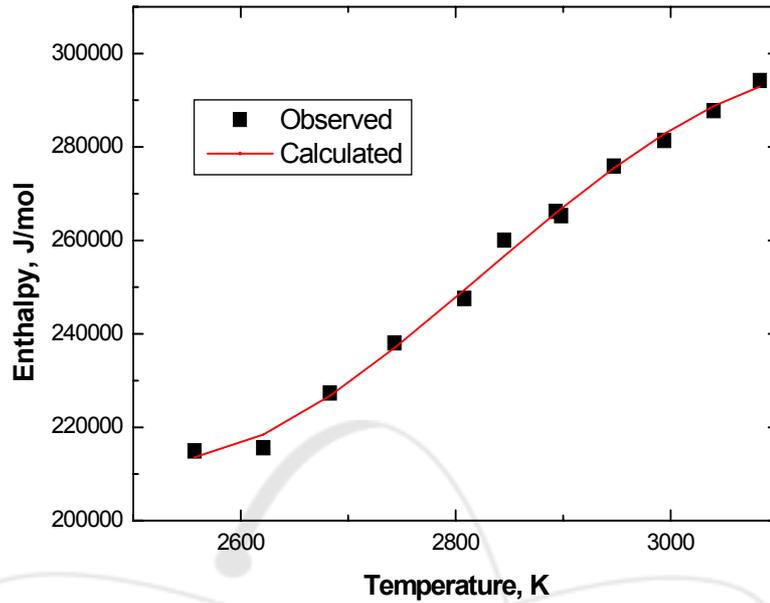


Fig. A-10. High temperature enthalpy of UO_2 as a function of temperature.

8) D.R. Fredrickson and M.G. Chasanov [10]

Fredrickson과 Chasanov는 drop calorimeter를 이용하여 UO_2 의 엔탈피를 500~1500 K의 온도범위에서 측정하였다. 그들의 실험결과를 이용하여 674~1434 K의 온도범위에서 다음과 같은 식으로 엔탈피를 제시하였다.

$$H_T - H_{298.15} = 19.7614 T + 5.49053 \times 10^{-4} T^2 + 6.9689 \times 10^{-5} T^{-1} - 7951.681 \quad (\text{A-16})$$

이식의 표준편차는 29 cal/mol 이다.

그들은 $H_T - H_{298.15} = 0$ 와 298.15 K에서 $C_p = 15.20 \text{ cal/mol-K}$ 의 조건을 고려하여 298~1500 K의 온도범위에서 엔탈피를 다음의 식으로 제시하였다.

$$H_T - H_{298.15} = 18.4272T + 1.01027 \times 10^{-3} T^2 + 3.40429 \times 10^{-5} T^{-1} - 6725.69 \quad (\text{A-17})$$

위 식으로부터 구한 비열은 다음과 같다.

$$C_p = 18.4272 + 2.02054 \times 10^{-3} T - 3.40429 \times 10^{-6} T^{-2} \quad (\text{A-18})$$

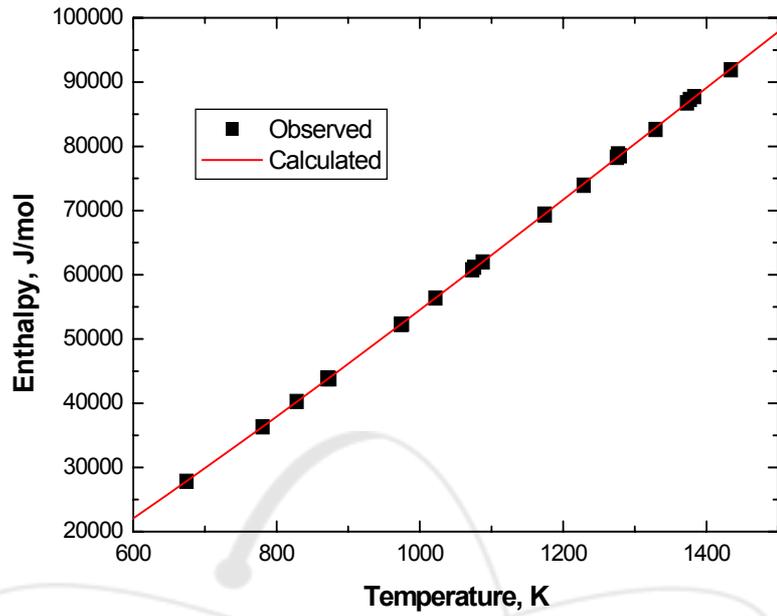


Fig. A-11. High temperature enthalpy of UO_2 as a function of temperature.

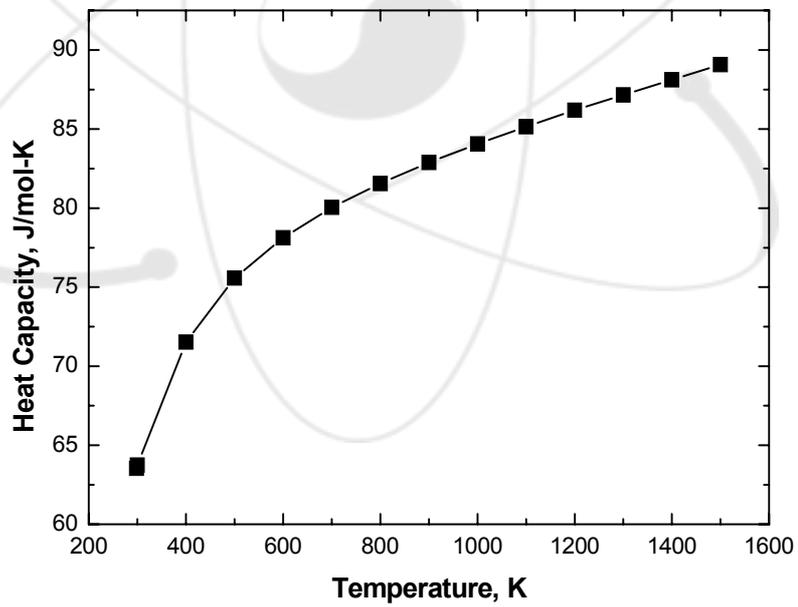


Fig. A-12. High temperature heat capacity of UO_2 as a function of temperature.

그들의 결과는 엔탈피의 경우 Moore and Kelly의 결과보다 약 1.5% 작은 값을 나타냈다. 실험결과들 간의 차이를 명확히 나타내는 Shomate function을 이용하여 그린 그림을 통해서 그들의 결과가 Moore and Kelly 또는 Ogard and Leary의 결과보다 작게 나타났으나 Hein and Flagella와 Leibowitz 등의 결과와는 유사하다는 것을 발견하였다. 그 차이에 대한 설명을 실험 과정 중 화학당량의 변화 때문으로 생각하였다.

9) F. Gronvold, N.J. Kveseth, A. Sveen and J. Tichy [11]

Gronvold 등은 $UO_{2.017}$ 과 $UO_{2.254}$ 의 열용량을 300~1000 K의 온도범위에서 adiabatic calorimeter를 이용하여 측정하였다. 그림은 그들이 구한 많은 결과들을 smoothed 한 것이다. Moore and Kelly가 구한 엔탈피가 그들보다 크게 나타난 것을 과잉산소때문으로 해석하였다. $UO_{2.254}$ 의 경우 348 K 근처에서 λ -type transition이 관찰되었다. 또한 그들의 결과를 정압비열, C_p 와 dilation contribution, C_d 및 unpaired $5f^2$ 전자의 electronic contribution, C_e 와 비교하였다. Dilation contribution은 다음의 열역학 관계식으로 구할 수 있다.

$$C_d = C_p - C_v = \alpha^2 VT/\kappa \quad (A-19)$$

여기서 α 는 열팽창계수, κ 는 등온 압축도를 나타낸다.

$\alpha = 25.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 과 $\kappa = 4.87 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 의 값을 이용하여 298 K에서 0.99 J/K-mol의 C_d 값을 구할 수 있다.

온도에 따른 C_d 값은 다음과 같은 식으로 구할 수 있다.

$$C_d = \alpha \Gamma T C_v \quad (A-20)$$

여기서 Γ 는 Gruneisen parameter를 나타낸다. Anharmonic component와 electronic heat capacity에 의한 small dialtion contribution을 무시하고 harmonic approximation을 이용하면 실온에서 Gruneisen parameter는 다음과 같다.

$$\Gamma = \alpha V/\kappa C_v = 2.1 \quad (A-21)$$

그림에서 알 수 있듯이 C_v+C_d 의 값이 실측치보다 작게 나타났으며, 이는 $5f^2$ 전자의 여기 때문으로 생각했다.

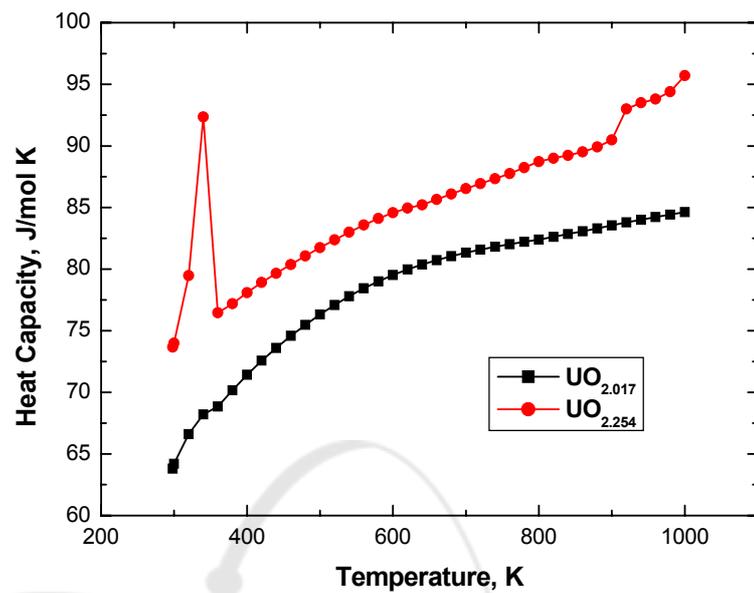


Fig. A-13. High temperature heat capacity of $\text{UO}_{2.017}$ and $\text{UO}_{2.264}$ as a function of temperature.

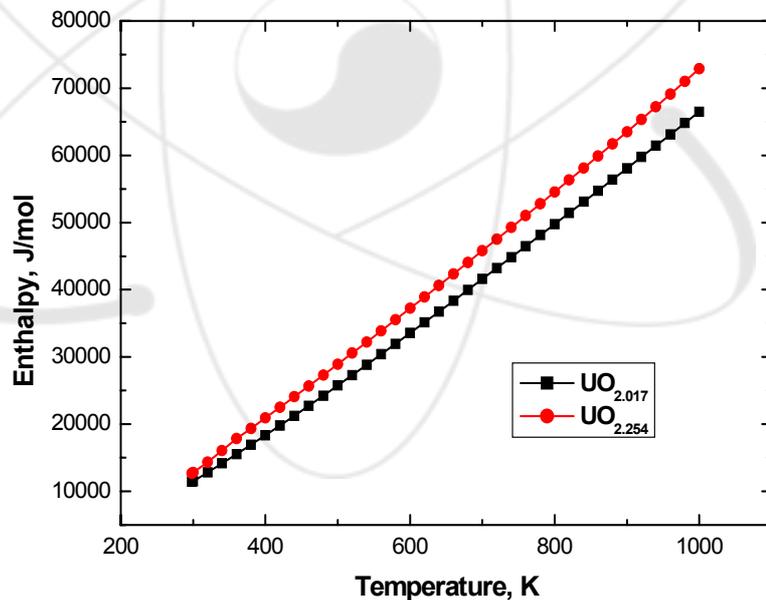


Fig. A-14. High temperature enthalpy of $\text{UO}_{2.017}$ and $\text{UO}_{2.264}$ as a function of temperature.

10) J.F. Kerrisk and D.G. Clifton [12]

Kerrisk와 Clifton은 다섯의 다른 연구원들이 구한 UO_2 의 엔탈피 data를 실온에서 용융점까지 이론적인 근거가 있는 식을 이용하여 나타내었다. 그들이 고려한 데이터는 Moore and Kelley, Ogard and Leary Hein, Sjudahl and Szwarc, Leibowitz, Mishler, and Chasanov 및 Frederickson and Chasanov 등이 구한 실험결과이다. Kerrisk와 Clifton은 이전 연구원의 시험에서 시편의 O/U 비등과 같은 특성을 파악했는지, 또는 표준물질과 같이 측정하여 실험장치의 신뢰성을 파악했는지 등을 평가하였다. 일반적으로 UO_2 의 비열 곡선은 1400 K이하에서는 일반 고체와 같이 다항식의 형태를 띠고 있으나 그 이상의 온도에서는 급격히 상승하는 것으로 나타났다. 급격한 상승전의 비열은 $C_p = C_v + C_E$ 로 나타낼 수 있다. 여기서 C_v 는 정압비열, C_E 는 expansion contribution으로 $\alpha^2 VT/\eta$ 로 나타낸다. 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 위한 과잉비열(excess heat capacity)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_D = \frac{A}{T^2} \exp(-E_D/RT) \quad (A-22)$$

여기서 E_D 는 결합형성에너지를 나타낸다.

총 비열은 위 식들을 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_p(T) = \frac{K_1 \theta^2 \exp(\theta/T)}{T^2 [\exp(\theta/T) - 1]^2} + 2K_2 T + \frac{K_3 E_D}{RT^2} \exp(-E_D/RT) \quad (A-23)$$

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

엔탈피는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta H(T) = \int C_p(T) \approx & K_1 \theta \{ [\exp(\theta/T) - 1]^{-1} - [\exp(\theta/298) - 1]^{-1} \} \\ & + K_2 (T^2 - 298^2) + K_3 \exp(-E_D/RT) \end{aligned} \quad (A-24)$$

Kerrisk와 Clifton은 위 식의 상수와 결합 형성 에너지 등을 다음과 같이 구하였다.

Table A-1. Constants of equation (A-23) and (A-24)

Constant	Units	Value	Standard Deviation
θ	K	535.285	8.86
E_D	kcal/mole	37.6946	2.39
K_1	cal/mole-K	19.1450	---
K_2	cal/mole-K	7.84733×10^{-4}	1.38×10^{-4}
K_3	cal/mole-K	5.64373×10^6	2.04×10^6

그림 A-15는 위 식을 이용하여 계산한 엔탈피와 다른 연구원들에 의한 실험값을 같이 나타낸 것이다. 최대 편차는 2.7 %였다.

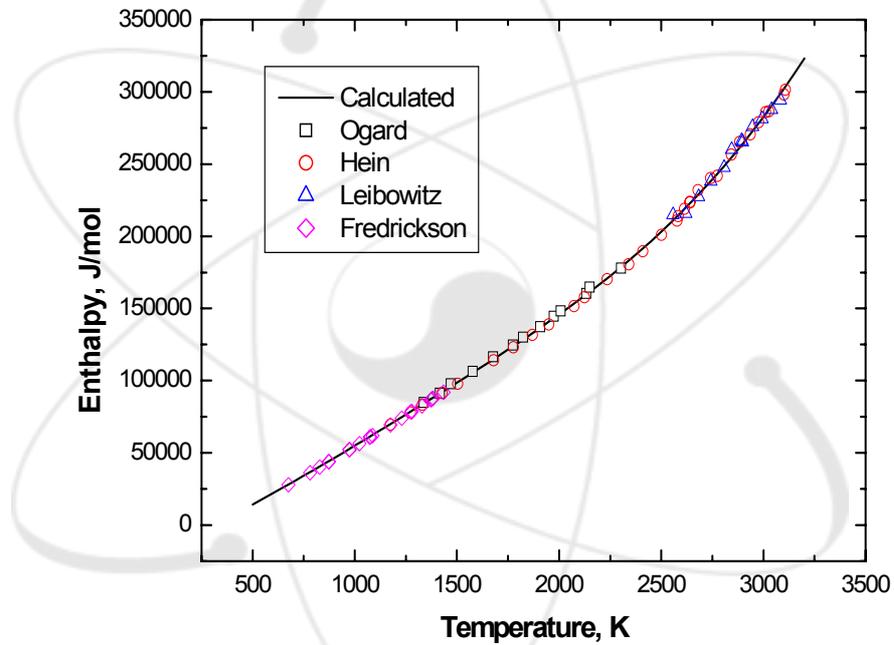


Fig. A-15. High temperature enthalpy of UO_2 as a function of temperature.

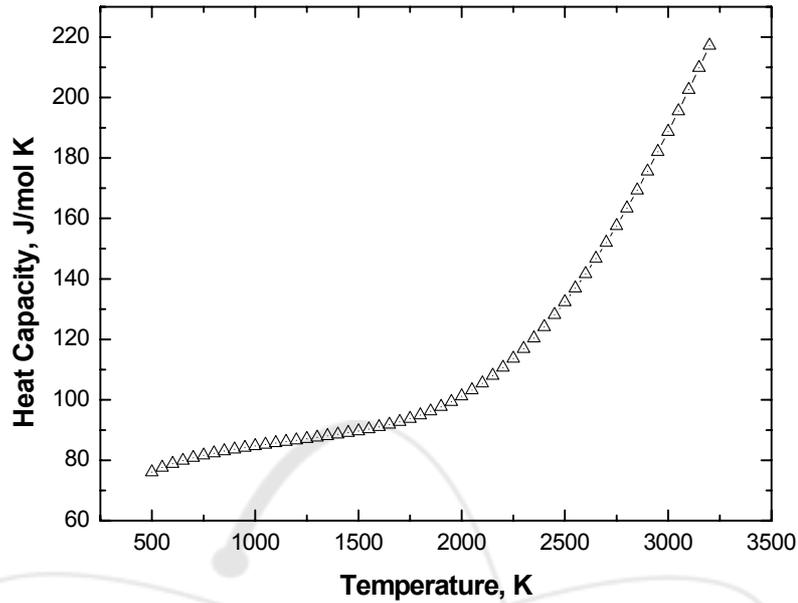


Fig. A-16. High temperature heat capacity of UO_2 as a function of temperature.

11) R.L. Gibby [13]

Gibby 는 O/M=1.98과 1.95인 $\text{U}_{0.75}\text{Pu}_{0.25}\text{O}_{2-x}$ 의 엔탈피를 실온에서 1490 °C까지의 온도범위에서 drop calorimeter를 이용하여 측정하였다. 그는 Maier and Kelly가 제안한 비열과 온도의 관계식을 이용하여 실험결과를 다음과 같이 나타내었다.

$$\text{O/M} = 1.98$$

$$H_T^\circ - H_{298^\circ\text{K}}^\circ = -6748 + 18.41T + 1.504 \times 10^{-3}T^2 + 3.361 \times 10^5/T \quad (\text{A-25})$$

$$C_p(T) = 18.41 + 3.007 \times 10^{-3}T - 3.361 \times 10^5/T^2 \quad (\text{A-26})$$

$$\text{O/M} = 1.95$$

$$H_T^\circ - H_{298^\circ\text{K}}^\circ = -7288 + 19.651T + 0.7595 \times 10^{-3}T^2 + 4.067 \times 10^5/T \quad (\text{A-27})$$

$$C_p(T) = 19.65 + 1.519 \times 10^{-3}T - 4.067 \times 10^5/T^2 \quad (\text{A-28})$$

그는 $\text{U}_{0.75}\text{Pu}_{0.25}\text{O}_{1.98}$ 의 엔탈피가 Ogard와 Leary가 측정 한 $\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2}\text{O}_{1.98}$ 의 엔탈피와

1175-1800 K의 온도에서 2% 범위내에서 잘 일치하며, 그들의 결과는 1100 K 이상의 온도에서 O/M에 따라 약간 감소한다. 엔탈피로부터 계산된 비열은 800 K 이하의 온도에서 UO_2 와 PuO_2 의 비열 값으로부터 계산된 값과 1% 이내에서 잘 일치한다. 그는 엔탈피와 비열에 미치는 O/M의 영향은 명확하지만 작다고 발표했다.

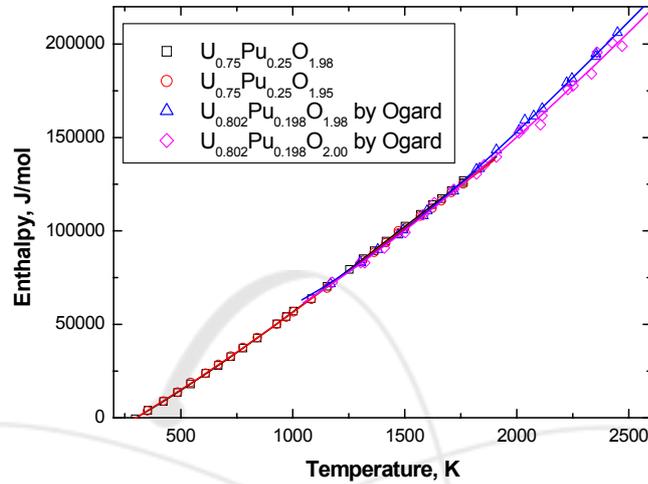


Fig. A-17. Measured enthalpy of $\text{U}_{0.75}\text{Pu}_{0.25}\text{O}_{2-x}$ as a function of temperature.

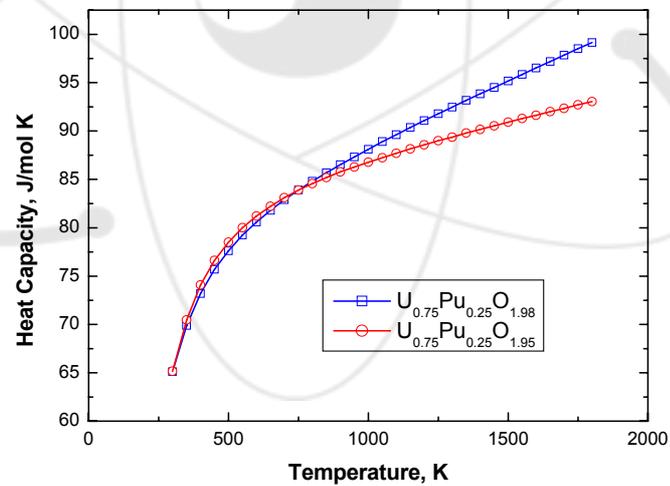


Fig. A-18. High temperature heat capacity of $\text{U}_{0.75}\text{Pu}_{0.25}\text{O}_{1.98}$ and $\text{U}_{0.75}\text{Pu}_{0.25}\text{O}_{1.95}$ as a function of temperature.

12) R.L. Gibby, L. Leibowitz, J.F. Kerrisk and D.G. Clifton [14]

Gibby 등은 다음과 같은 Kerrisk와 Clifton이 제안한 모델을 이용하여 UO_2 -(20~25)wt% PuO_2 의 엔탈피를 실온에서 3000 K까지의 온도범위에서 나타내었다.

$$H_T^0 - H_{298}^0 = K_1 \theta ([\exp(\theta/T) - 1]^{-1} - [\exp(\theta/298) - 1]^{-1}) + K_2(T^2 - 298^2) + K_3 \exp(-E_D/RT) \quad (\text{A-29})$$

$$C_p(T) = \frac{K_1 \theta^2 \exp(\theta/T)}{T^2 [\exp(\theta/T) - 1]^2} + 2K_2 T + \frac{K_3 E_D}{RT^2} \exp(-E_D/RT) \quad (\text{A-30})$$

여기서 θ 는 Eistein temp. E_D 는 결합생성에너지, K_1, K_2, K_3 는 상수를 나타낸다. 윗식에서 $2K_2T$ 항은 열팽창에 의한 비열을 나타내며, 마지막 지수함수항은 격자결합 형성에 의한 비열을 나타낸다. 상수를 구하기 위한 조건은 298 K에서 엔탈피는 0이며, UO_2 -(20~25)wt% PuO_2 의 비열은 298 K에서 UO_2 와 PuO_2 의 비열을 이용하여 구한 15.53 cal/mol-K 이다. Gibby 등이 구한 윗식의 상수와 결합형성에너지등은 다음과 같다.

Table A-2. Fitted values of parameters in eqs. (A-29) and (A-30)

Constant	Units	Value	Standard Deviation
θ	K	539	± 14
E_D	kcal/mole	40.1×10^3	$\pm 6.9 \times 10^3$
K_1	cal/mole-K	19.53	-
K_2	cal/mole-K	9.25×10^{-4}	$\pm 2.11 \times 10^{-4}$
K_3	cal/mole-K	6.02×10^6	$\pm 6.6 \times 10^6$

그림 A-19는 위 식에 의한 엔탈피와 실험 데이터와의 비교이다. Pu의 농도에 의한 편차는 5% 이내이며 이는 실험 오차보다 작게 나타났다. 또한 O/M(1.97~1.98)에 의한 차이는 무시할 만하다.

그림 A-20은 위의 비열을 나타내는 식에 의한 그래프와 다른 연구원에 의해 보고된 데이터를 같이 나타낸 것이다. 데이터들 간에 차이가 심하게 나타나고 있으며, 이는 엔탈피를 나타내는 식의 차이 때문으로 해석된다. 1600 K 이하의 온도에서 Kopp 법칙에 따른 비열과 위 식으로 구한 데이터는 잘 일치하는 것으로 나타났다.

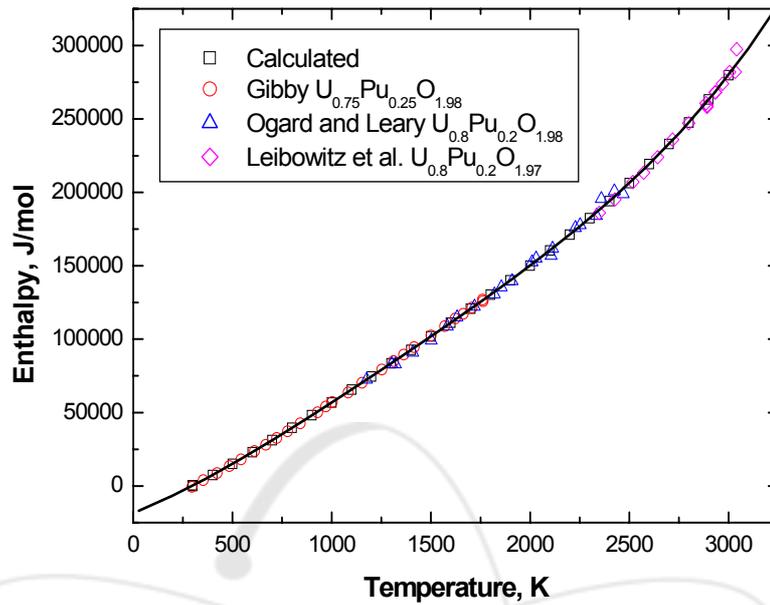


Fig. A-19 Measured mixed oxide enthalpy as a function of temperature compared with calculated Eistein based function.

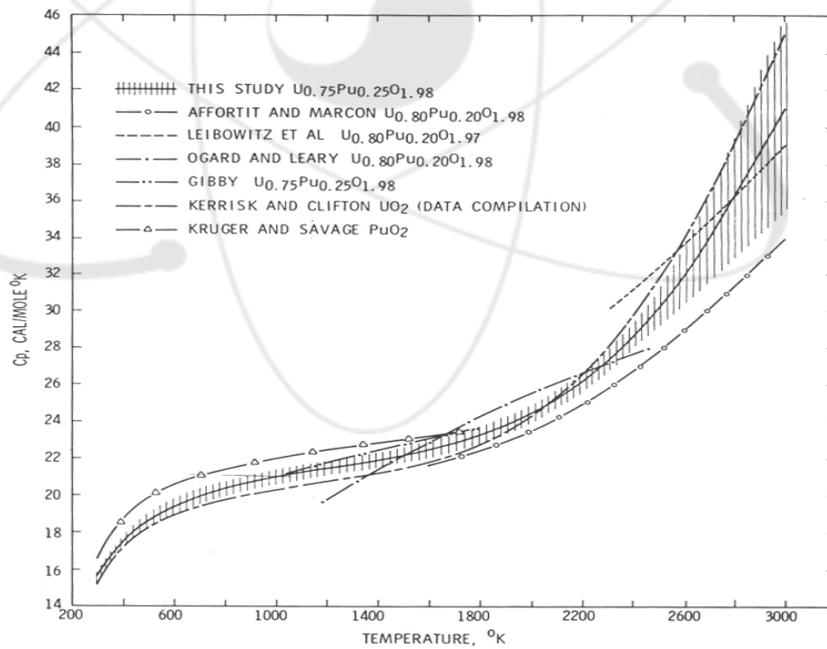


Fig. A-20 Calculated heat capacity of $U_{0.75}Pu_{0.25}O_{1.98}$ as a function of temperature.

13) L. Leibowitz, D.F. Fischer and M.G. Chasanov [15]

Leibowitz 등은 $U_{0.8}Pu_{0.2}O_{1.97}$ 의 엔탈피를 drop calorimeter를 이용하여 3000 K까지의 온도범위에서 측정하였다. 실험결과를 이용하여 온도의 다항식으로 다음과 같이 나타내었다.

$$H_T^0 - H_{298}^0 = -9.94997 \times 10^3 + 37.0890T - 1.34238 \times 10^{-2}T^2 + 3.20231 \times 10^{-6} T^3 \quad (A-31)$$

위 식의 표준편차는 325 cal/mol이다. 그림 A-21은 그들의 실험결과와 Ogard와 Laery의 결과를 같이 나타낸 것이다.

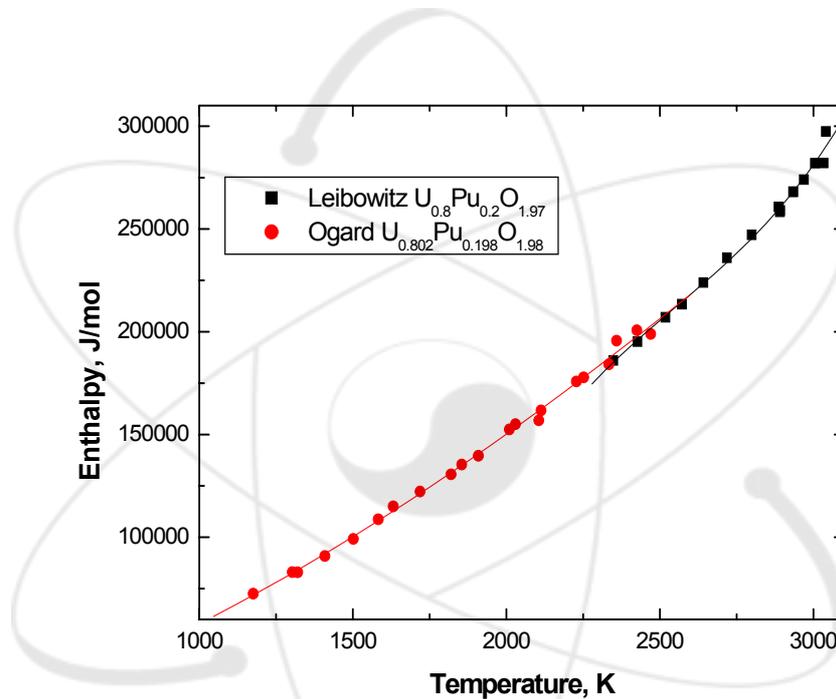


Fig. A-21. High temperature heat capacity of $U_{0.8}Pu_{0.2}O_{1.97}$ and $U_{0.802}Pu_{0.198}O_{1.98}$ as a function of temperature.

14) D.A. MacInNES and C.R.A. Catlow [16,17]

MacInnes과 Catlow는 UO_2 와 같은 fluoride 구조를 갖는 CaF_2 , $SrCl_2$, K_2S , ThO_2 및 PuO_2 의 비열을 비교 분석하여 UO_2 비열의 변칙적인 증가 원인을 해석하였다. UO_2 의

비열은 다른 fluoride 구조의 재료와 다른 양상을 보인다. 일반적으로 fluoride 구조를 갖는 재료의 비열 증가는 anion Frenkel defect 때문으로 알려져 있다. 그러나 UO_2 는 이런 재료와 녹는점 근처에서 높은 전기전도도를 갖는 반도체이므로 valence band에서 conduction band로의 이동되는 전자가 열에너지를 흡수한다. valence-conduction band의 전자이동에너지는 2 eV이고 defect 형성에너지는 5 eV로서 전자의 이동이 비열의 급격한 상승에 더 큰 영향을 미치는 것으로 해석하였다.

electron charge transfer reaction이 UO_2 의 과잉비열에 주도적인 영향을 미친다. 더 고온에서는 Frenkel defect가 중요한 영향을 미치며 다른 fluoride 구조의 재료와 비교할 때 전자이동에 기인한 비열에 중첩되어 녹는점의 수백도 이내에서 peak가 발생한다.

15) J.H. Harding, P. Masri * and A.M. Stoneham [18,19]

1500 K 이상에서 비열이 급격히 증가하는 원인을 Catlow는 electronic disorder가 ionic disorder보다 더 중요하다고 발표했으며, MacInnes 역시 electronic excitation의 중요성을 주장하였다. 이는 Szwarc와 Kerrisk and Clifton의 주장과는 반대되는 결과이다. 따라서 Harding 등은 1500 K 이상에서 비열의 급등을 규명하기 위해 비열에 미치는 UO_2 내의 defect 영향을 계산하였다. 그들은 small polaron model을 이용하는 electronic defect를 고려하여 결합형성에 따른 Helmholtz energy와 entropy를 계산하였다. $k=(0.0, 0.0, 0.0)$ 와 $k=(1.0, 0.0, 0.0)$ 의 경우에 대해 계산하여, 첫째 경우 9.1 cal/mol-K 두 번째 경우 7.3 cal/mol-K의 엔트로피를 구하였다. 또한 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.

16) P. Browning [20]

Browning 은 UO_2 의 엔탈피와 비열의 데이터를 검토하고 엔탈피에 미치는 영향에 대해 검토하였다. UO_2 내의 Frenkel defect, C_p 를 나타내는 여러 가지 수식을 분석하기 위해 엔탈피에 대한 실험결과분석 그리고 엔탈피에 미치는 여러 물리적 기구들을 분석하였다.

UO_2 와 같은 fluorite 구조의 일반적인 특징은 온도의 증가에 따라 anion sublattice의 무질서가 점진적으로 증가한다. 이는 녹는점에서 최고가 되는 비열의 증가에 의해 특성되어진다. UO_2 의 중성자회절 연구에 의해 1400 K에서 산소이온이 fluorite 구조의 격자내에 interstitial 에 들어가는 경향이 입증되었다. UO_2 의 비열은 1500 K이상의 온도에서 급격히 증가하는 것이 많은 연구원에 의해 확인되었다. 이런 현상들이 UO_2 의

고온 열특성을 anion Frenkel defects의 형성과 관계된다는 증거가 된다. Frenkel 형성 에너지와 엔트로피는 다음과 같다.

Table A-3. The energy and entropy of formation of Frenkel defects pairs evaluated by experimental data fitting

Author	ΔS_f° (cal/mol-K)	ΔE_f° (eV/defect)
Szwarc	7.46	1.55
Kerisk	7.88	1.64

Browning은 Szwarc, Kerrisk and Clifton 및 Chasanov의 엔탈피와 비열의 실험결과를 분석하여 녹는점 근처에서 Frenkel defect의 특성인 어떤 diffuse transition이 나타나지 않은 것을 확인하였다. Rand의 고온 엔탈피 자료 분석을 통해 두 가지 사실을 확인하였다. 첫째 2650 K이상에서 실험 데이터와 모델식과의 차이를 나타내는 enthalpy residual의 부호가 변하는 것을 확인하였다. 두 번째 2600 K 이상의 엔탈피만을 고려할 경우 엔탈피는 온도에 선형으로 비례한다, 즉, 비열이 일정하다는 것을 확인하였다.

Catlow는 UO₂에서 electron hole disorder를 처음으로 입증하였다.

1. Disproportionation of lattice cation;



2. Lattice site에서 interstitial의 위치로 이동;



위의 형성에너지를 비교할 때 electron hole disorder가 더 주된 고유의 결합 일수 있다. electron hole disorder가 비열에 미치는 영향에 대한 분석은 Maclnnes가 처음으로 수행하였다.

Browning은 그동안 발표된 엔탈피의 실험 데이터를 분석하였다. 그는 (i) 298~1500 K, (ii) 1500 K~2500 K 및 (iii) 2500~3120 K의 세 온도 영역으로 나누어 분석하였다. 298~1500 K의 온도영역에서는 Moore and Kelly, Fredrickson and Chasanov 및 Gronvold et al. 등의 자료를 분석하였으며, 그들의 데이터가 서로 잘일치하는 것을

확인하였다. $C_p(298)=15.2$ (cal/mol-K)와 $C_p(1500)=21.4$ (cal/mol-K)의 값도 확인하였다. 또한 C_p 는 다음과 같은 물리적 기구에 의해 구분되어진다.

$$C_p = C_{ph} + C_d + C' \quad (A-34)$$

여기서 C_{ph} 는 vibrational phonon, C_d 는 dilation, C' 은 C_{ph} 와 C_d 외의 과잉 비열을 나타낸다. Gronvold는 500 K 이상에서 Schottky 비열로 알려진 C' 는 0이 아님을 확인하였다. 1500~2500 K의 온도범위에서는 비열이 급격히 상승하는 것을 확인하였다. 또한 Conway 등의 데이터를 분석하여 4차의 엔탈피 식에서 얻은 비열 값은 다른 데이터와 큰 차이를 보이거나 엔탈피를 3차식으로 나타낸 후 이식으로부터 비열을 구할 경우 다른 비열 데이터와 유사한 것을 확인하였다. 따라서 엔탈피를 나타내는 모델 식에 따라 비열 값에 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다. 2500~3100 K 사이의 온도범위에서는 실험 데이터로부터 엔탈피 식을 유도할 때 298 K에서 비열값 15.2 (cal/mol-K)의 경계조건을 고려했는지 안했는지에 따라 큰 차이를 나타낸다. 기존에 발표된 데이터로부터 비열 값은 3100 K에서 급격한 증가를 (48 cal/mol-K) 나타내는 것과 그렇지 않은 것 (42 cal/mol-K)으로 구분되어진다. 기존에 발표된 엔탈피 모델 식은 크게 4종류로 나누어진다.

Table A-4. Fitting function for the experimental enthalpy data.

Type	Function	No. of adjustable parameters
1	Quadratic	3
2	Cubic	4
3	Quadratic + A/T	4
4	Quadratic + Ae ^{B/RT}	5

(ii) 온도구간에서 type 1, 2, 3 은 서로 비슷한 비열 값을 나타내고 있으나 type 4식은 2500 K에서 큰 차이를 나타냈다. Browning는 (ii), (iii) 온도 범위를 고려할 때 지수함수 형태의 모델 식을 추천하였으며, 3100 K에서 비열 값을 48 (cal/mol-K)로 제안하였다.

Browning은 비열에 미치는 몇 가지 모델을 제시하였다.

1. phonon에 의한 영향

이를 구하는 방법은 Dolling의 phonon dispersion curve를 적분하는 방법과 Harding의 것을 직접 취하는 방법이 있다. 이 두 방법은 잘 일치한다. Szwarc는 3100 K에서 $C_{ph} = 17.78$ cal/mol-K, $(H_{3100} - H_{298})_{ph} = 0.6$ (kcal/mol)를 발표했다.

2. The anharmonic contribution: C_{anh}

Hyland and Stoneham 은 C_{anh} 를 다음의 식으로 나타내었다.

$$C_{anh} = 2B^2kRT/K^3 \quad (A-35)$$

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

$$C_{anh} \approx 1.3 \times 10^{-5} C_{ph}T \text{ cal/mol-K} \quad (A-36)$$

이는 가장 적은 영향을 미치는 것이다.

3. The dilation contribution: C_d

비열에 미치는 dilation 항은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} C_d &= \alpha^2 TV / \beta \\ &= 1.09 \times 10^{-5} T^{1.65} \text{ (cal/mol-K)} \end{aligned} \quad (A-37)$$

4. The Schottky or crystal field contribution: C_s

Thorn은 U^{4+} 의 C_s 를 측정하였다. 또한 ($H_{3100} - H_{298}$)를 계산하여 3.4 kcal/mol-K 를 구하였다.

여기서 구한 결과와 실험결과와의 차이가 결합형성에 따른 과잉엔탈피이다. 1500 K 까지는 이런 과잉에너지 없이 엔탈피와 비열이 잘 설명될 수 있다. 1500 K 에서는 약 0.6 kcal/mol-K 의 과잉에너지가 존재한다. 1500 K 에서 과잉 항을 0으로 하면 과잉엔탈피는 다음과 같다.

$$\Delta H_{ex} = A + Be^{-C/RT} \quad (A-38)$$

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.

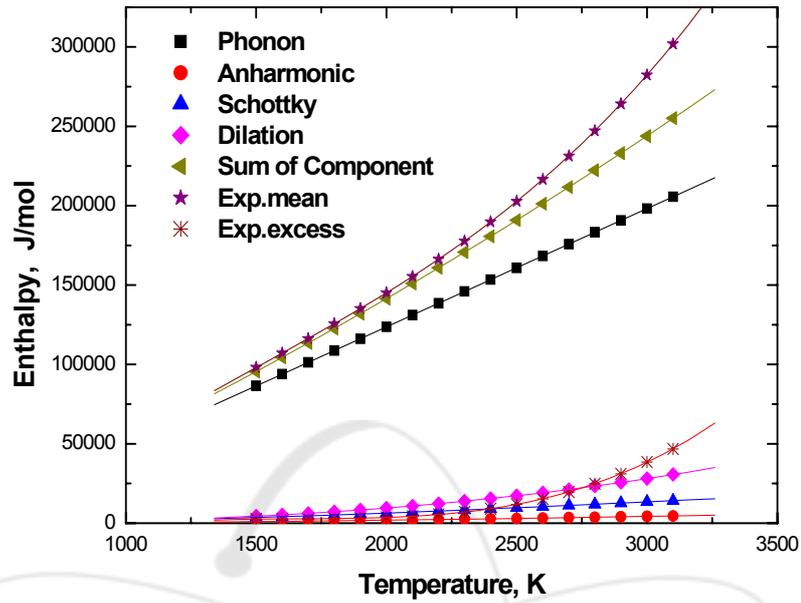


Fig. A-22. Components contribution to the enthalpy of UO_2 as a function of temperature.

17) G.J. Hyland and A.M. Stoneham [21]

Hyland와 Stoneham은 UO_2 와 fluorite crystal의 비열중 anion의 anharmonic motion의 영향을 열역학적 perturbation과 중성자실험을 통해 알고 있는 변수를 이용하여 평가하였다. Hoch는 고온에서 비열에 미치는 anharmonic lattice vibration의 영향을 더 이상 무시할 수 없으며, 다음의 식으로 나타내었다.

$$C_p(T) = 3nRD(\theta_D/T) + dT^3 \quad (\text{A-39})$$

첫째항은 harmonic vibration의 영향이며, $T \gg \theta_D$ 이고, $n=3$ 이면 Neumann-Kopp 값인 $9R$ 이 된다. 두 번째 항이 $T > 2000 \text{ K}$, $d \approx 10 \times 10^{-10} \text{ cal/mol K}^4$ 일 때 T^3 에 비례하는 anharmonic 항이 된다.

그러나 결합과 관련해서 그 후 측정된 엔탈피 데이터로부터 T-dependentsi 또는 T의 지수함수에 비례하는나는 명확히 결정할 수 없다.

Catlow는 다음과 같은 cation의 불균형과 관련하여 electron defect보다 Frenkel defect의 형성에너자가 더 크다는 것을 계산으로 밝혔다.

$$2U^{4+} \leftrightarrow U^{3+} + U^{5+} \quad (A-40)$$

이처럼 고온에서 **electron excitation** 의 영향이 UO_2 의 물성에 존재하기 때문에 이들의 영향을 가능한 한 정확히 분석하는 것이 필요하여, Hyland와 Stoneham은 **thermodynamic perturbation theory**와 실험데이터를 이용하여 **anharmonic** 영향을 분석하였다.

anion potential은 다음과 같다.

$$V_0(\mathbf{r}) = V_h(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) \quad (A-41)$$

여기서 $V_h(\mathbf{r})$ 는 harmonic, $v(\mathbf{r})$ 는 anharmonic 항을 나타내며, 다음과 같다.

$$V_h \equiv \frac{1}{2}\alpha_0(x^2+y^2+z^2), \quad v \equiv \beta_0xyz \quad (A-42)$$

여기서 $\alpha_0 = 4.2 \text{ eV/\AA}$, $\beta_0 = 7.3 \text{ eV/\AA}$ 를 나타낸다.

그들은 비열의 Helmholtz의 자유에너지를 이용하여 다음과 같이 구하였다.

$$C_v = -T(\partial^2 F / \partial T^2)_v \quad (A-43)$$

$$F = F_h + \langle v \rangle_h - 1/(2k_B T) [\langle v^2 \rangle_h - \langle v \rangle_h^2] \quad (A-44)$$

따라서 비열은

$$C_v(T) = 9R + (2(\beta_0^2/\alpha_0^3)k_B R)T \quad (A-45)$$

여기서 첫째항은 Neumann-Kopp 값을 나타내며, 두번째 항이 anharmonic 항이 된다. 따라서 anharmonic 항은 다음과 같다.

$$C_v^{anh}(T) \approx 2.46 \times 10^{-4} T \text{ cal/mol-K} \quad (A-46)$$

C_p 는 다음의 식으로 구할 수 있다.

$$C_p(T) - C_v(T) = \beta^2(T)V(T)/K(T) \quad (A-47)$$

$$C_v(T) = C_v^{lattice}(T) + C_v^{electronic}(T) \quad (A-48)$$

$$C_v^{lattice}(T) = C_v^h + C_v^{anh}(T) \quad (A-49)$$

따라서 비열은 다음과 같다.

$$C_v^{el}(T) = [C_p^{obs}(T) - C_v^h(T)] - [(\beta^2(T) V(T)/K(T)) + 2.46 \times 10^{-4}] T \quad (A-50)$$

18) F.L. Oetting [22]

Oetting은 PuO_2 의 엔탈피를 298~1610 K의 온도범위에서 drop calorimeter를 이용하여 측정하였다. 그림은 Oetting이 측정한 엔탈피와 Ogard와 Kruger가 측정한 엔탈피 결과를 같이 나타낸 것이다. Kruger의 결과와는 거의 일치하는 것으로 나타났다. Oetting은 엔탈피와 비열에 대한 그들의 결과를 다음의 식으로 나타내었다.

$$H_T^0 - H_{298}^0 = A(1) + A(2)T + A(3)T^3 + A(4)T^{-1} \quad (A-51)$$

$$C_p = A(2) + 3A(3)T^2 - A(4)T^{-2} \quad (A-52)$$

여기서 상수는 다음과 같다.

$$A(1) = -8.345 \times 10^{-3} \pm 6.81 \times 10^1 \quad \text{cal/mol}$$

$$A(2) = 2.187 \times 10^1 \pm 1.62 \times 10^{-1} \quad \text{cal/mol-K}^{-1}$$

$$A(3) = 2.536 \times 10^{-7} \pm 3.37 \times 10^{-8} \quad \text{cal/mol-K}^{-3}$$

$$A(4) = 5.422 \times 10^5 \pm 1.44 \times 10^4 \quad \text{cal-K/mol}$$

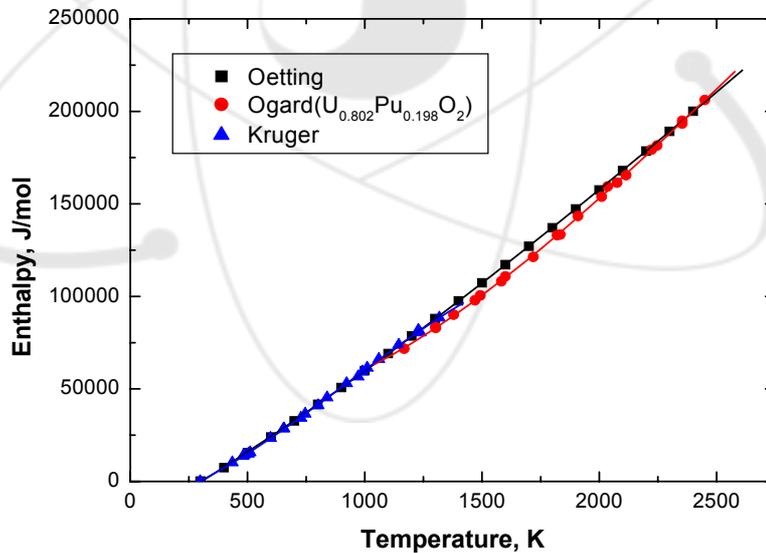


Fig. A-23. High temperature enthalpy of PuO_2 and $U_{0.802}Pu_{0.198}O_2$ as a function of temperature.

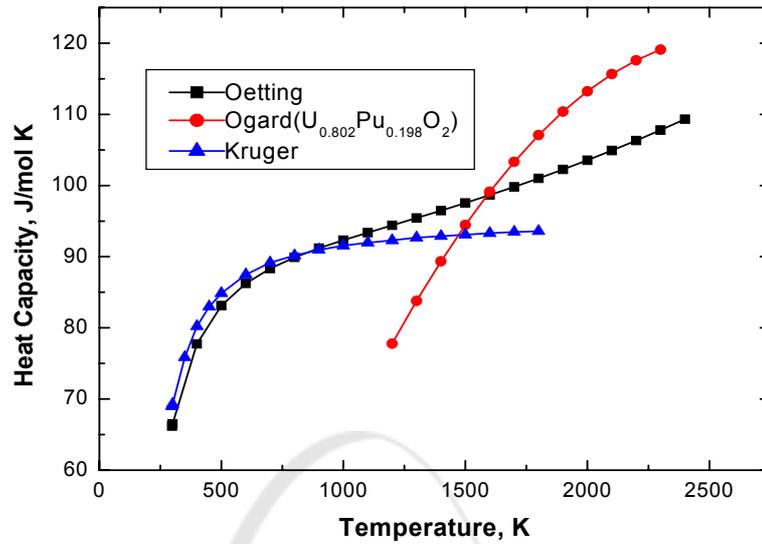


Fig. A-24. High temperature heat capacity of PuO_2 and $\text{U}_{0.802}\text{Pu}_{0.198}\text{O}_2$ as a function of temperature.

19) J.H. Harding, D.G. Martin and P.E. Potter [23]

Harding 등은 liquid sodium cooled fast reactor 재료의 열물리 및 열화학 물성에 대한 많은 자료를 분석하였다. 그들은 저온에서 자료를 분석하여 다음과 같이 엔트로피와 엔탈피를 발표하였다.

for UO_2

$$S_{298.15 \text{ K}}^{\circ} = 77.03 \text{ J/mol-K}$$

$$H_{298.15 \text{ K}}^{\circ} - H_{0 \text{ K}}^{\circ} = 11255.0 \text{ J/mol-K}$$

for PuO_2

$$S_{298.15 \text{ K}}^{\circ} = 68.37 \text{ J/mol-K}$$

$$H_{298.15 \text{ K}}^{\circ} - H_{0 \text{ K}}^{\circ} = 10899 \text{ J/mol-K}$$

또한 녹는점까지 엔탈피를 다음과 같이 $\tau (=T/T_m)$ 의 5차 다항식으로 나타내었다.

for UO_2

$$H_{\tau} - H_{298} = -22528 + 201296\tau + 138884\tau^2 + 5498.6\tau^3 - 329758\tau^4$$

$$+ 322837\tau^5 + 186.3\tau^{-1} \quad (\tau \leq 0.856) \quad (A-53)$$

$$H_\tau - H_{298} = 521159\tau - 220041 \quad (\tau \geq 0.856) \quad (A-54)$$

for PuO₂

$$H_\tau - H_{298} = - 32481 + 228656\tau + 43346\tau^2 - 11270\tau^3 + 987.72\tau^4 \\ + 1970.71\tau^5 + 744.21\tau^{-1} \quad (\tau \leq 0.856) \quad (A-55)$$

$$H_\tau - H_{298} = 352544\tau - 109876 \quad (\tau \geq 0.856) \quad (A-56)$$

for UO₂

$$C_p T_m = 201296 + 277767\tau + 16497\tau^2 - 1319031\tau^3 + 1614187\tau^4 \\ - 186.27\tau^{-2} \quad (\tau \leq 0.856) \quad (A-57)$$

$$C_p T_m = 167.03 \quad (\tau \geq 0.856)$$

for PuO₂

$$C_p T_m = 228656 + 86692\tau - 33810\tau^2 + 3950.5 \tau^3 + 9853.53\tau^4 \\ - 744.21\tau^{-2} \quad (\tau \leq 0.856) \quad (A-58)$$

$$C_p T_m = 130.54 \quad (\tau \geq 0.856)$$

혼합핵연료의 엔탈피는 UO₂와 PuO₂의 몰분율을 이용하여 다음 식으로 계산하였다.

$$[H_\tau - H_{298}]U_{1-y}Pu_yO_2 = (1 - y)[H(\tau) - H(298)]UO_2 + y[H(\tau) - H(298)]PuO_2. \quad (A-59)$$

20) Y. Takahashi and M. Asou [29]

Takahashi and Asou는 U_{1-x}Gd_xO₂ (x ≤ 0.142)의 비열을 drop calorimeter를 이용하여, 그리고 400~1000 K의 온도범위에서 DSC를 이용하여 400~1500 K의 온도범위에서 측정하였다. DSC에 의한 결과가 drop method에 의한 결과에 약 2% 낮게 나타났다. Inaba 등이 발표한 것과 같은 온도에 따른 급격한 증가는 발견되지 않았으며, UO₂의 비열보다 2~3% 낮은 비열값을 나타내었다. 또한 Gd의 농도에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. Inaba 등의 결과와 다른 것은 Inaba 등이 이용한 direct heating pulse calorimeter와 시편 준비에 문제가 있기 때문이다. 그림 A-25는 U_{0.858}Gd_{0.142}O₂에 대해 Neumann-Kopp의 법칙에 따라 다음의 식으로 계산한 결과를 실험값과 같이 나타낸 것이다.

$$C_p(U_{0.858}Gd_{0.142}O_2) = 0.858C_p(UO_{2.086}) + 0.07C_p(Gd_2O_3) \quad (A-60)$$

실험에 의한 결과와 계산에 의한 결과가 유사한 값을 나타내는 것으로 나타났다.

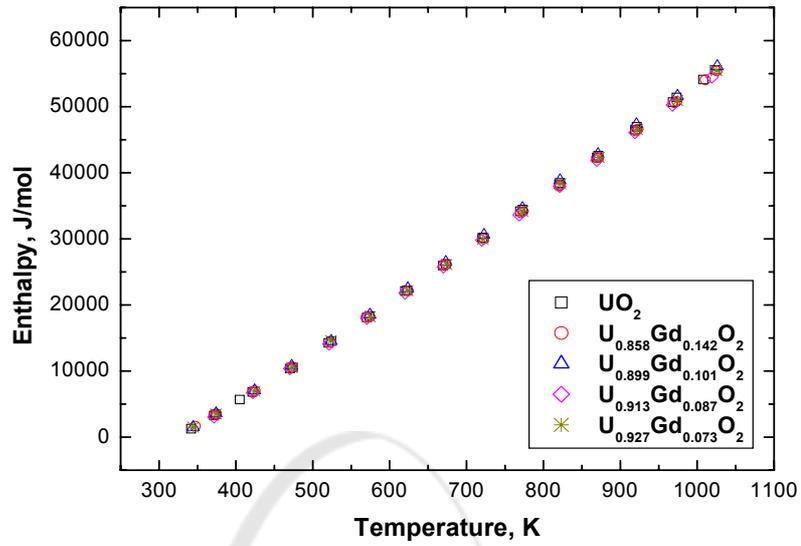


Fig. A-25. High temperature enthalpy of UO_2 and $\text{U}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$ as a function of temperature.

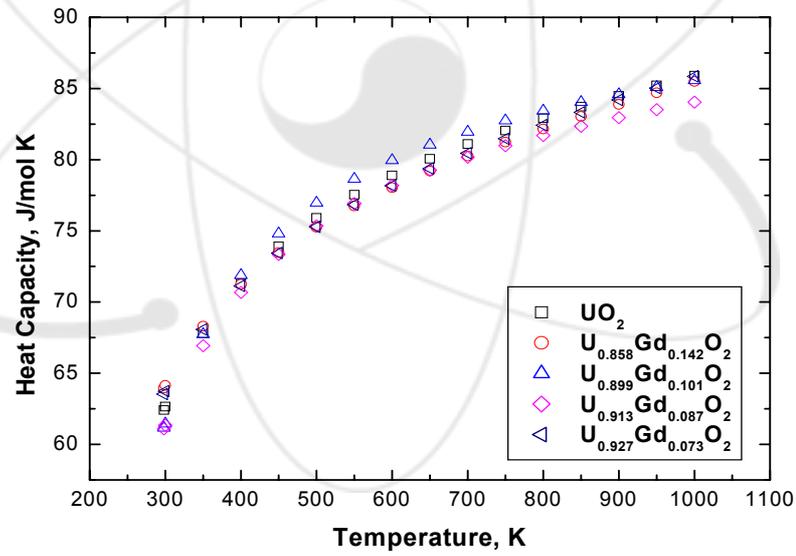


Fig. A-26. High temperature heat capacity of UO_2 and $\text{U}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$ as a function of temperature.

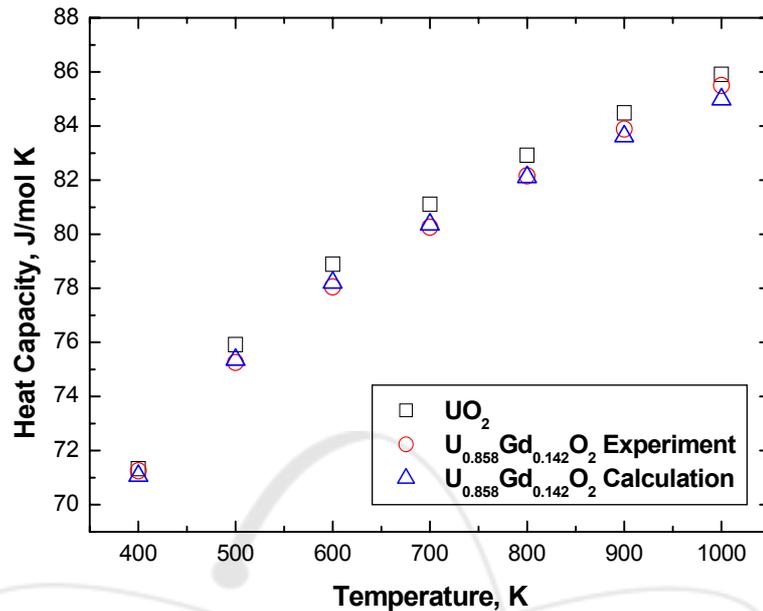


Fig. A-27. High temperature heat capacity of UO_2 , $\text{U}_{0.858}\text{Gd}_{0.142}\text{O}_2$ as a function of temperature.

21) P.G. Lucuta, Hj. Matzke, R.A. Verrall and H.A. Tasman [30]

Lucuta 등은 UO_2 와 연소도 3과 8 at%에 해당하는 SIMFUEL의 비열을 300~1800 K의 온도범위에서 비열을 측정하였다. 또한 그들은 Kopp-Neumann 법칙에 따라 비열값을 계산하였다. 전반적으로 SIMFUEL의 비열이 UO_2 의 비열보다 크게 나타났으나 8 at% 연소도의 SIMFUEL과 UO_2 의 비열차이는 단지 1.5%에 지나지 않는다. 또한 계산값과는 0.8~2.3% 내에서 잘 일치하였다.

22) P.G. Lucuta, Hj. Matzke, R.A. Verrall [31]

Lucuta 등은 hyperstoichiometric SIMFUEL과 UO_{2+x} 의 비열을 DSC를 이용하여 25~1500 °C의 온도범위에서 측정하였다. UO_{2+x} 를 만들기 위해 oxygen potential을 변화시키면서 조절하여 다음과 같은 시편을 제조하였다. SIMFUEL 역시 같은 조건으로 제조하였다. 그림 A-29~32는 UO_2 와 SIMFUEL의 온도에 따른 비열변화를 나타낸 것이다. UO_{2+x} 와 SIMFUEL의 x가 증가할수록 비열이 증가하는 것으로 나타났으며, 연소도가

증가할수록 x 의 영향이 크게 나타났다. 연소도가 증가할수록 비열은 약간 증가하나 고온에서는 거의 유사한 값을 나타냈다.

Table 5. Stoichiometric deviations and corresponding oxygen potentials of hyperstoichiometric UO_2 specimens and the experimental conditions for preparation.

O/U	$\Delta G_{O_2}(\text{kJ/mol})$	Gas	Temp.($^{\circ}\text{C}$)
2.000	-540	4% H_2/Ar	1700
2.007	-245	$CO_2/CO=9$	1310
2.035	-205	$CO_2/CO=99$	1220
2.084	-160	$CO_2/CO=99$	1380

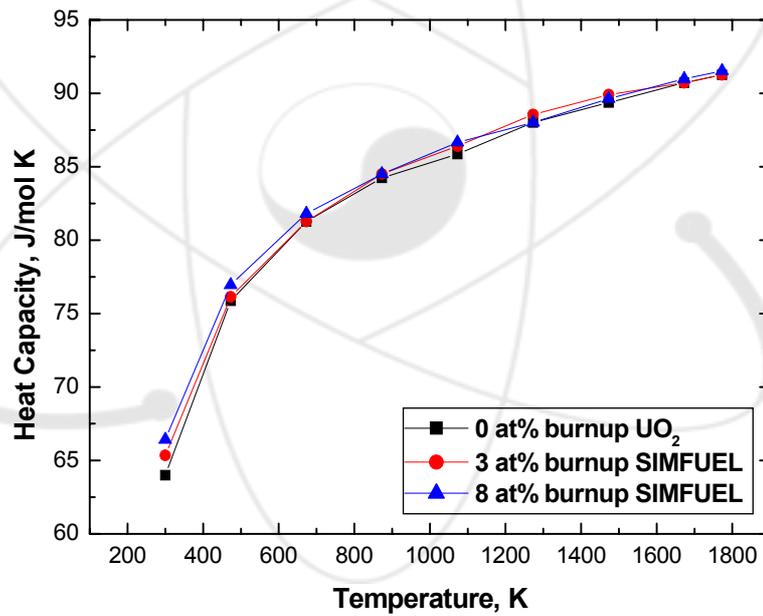


Fig. A-28. High temperature heat capacity of 0, 3 and 8at% burnup SIMFUEL as a function of temperature.

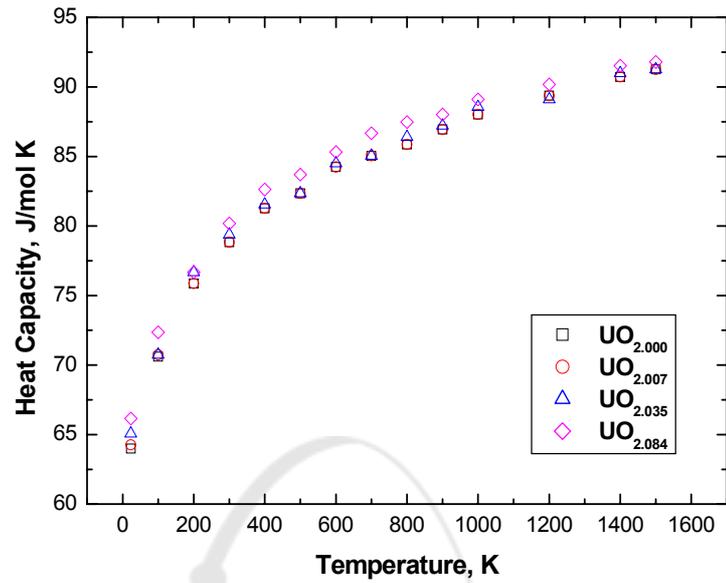


Fig. A-29 High temperature heat capacity of stoichiometric and hyperstoichiometric UO_2 as a function of temperature.

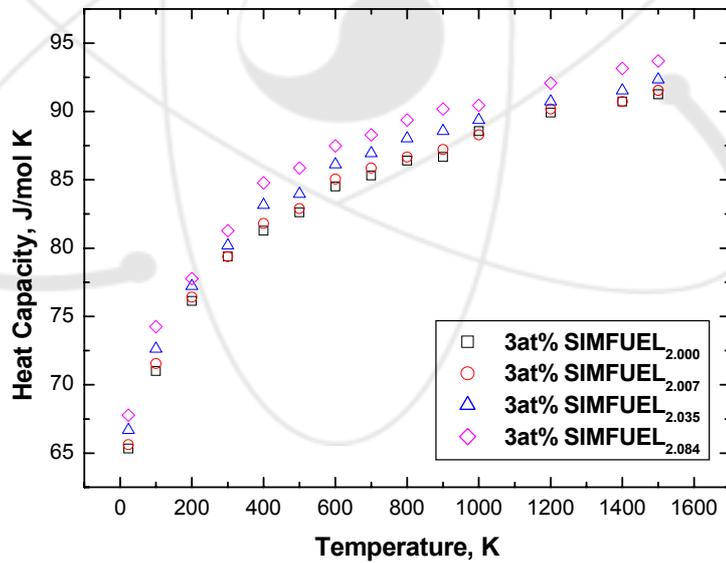


Fig. A-30. High temperature heat capacity of 3at% burnup SIMFUEL at $\text{UO}_{2.000}$, $\text{UO}_{2.007}$, $\text{UO}_{2.035}$ and $\text{UO}_{2.084}$ as a function of temperature.

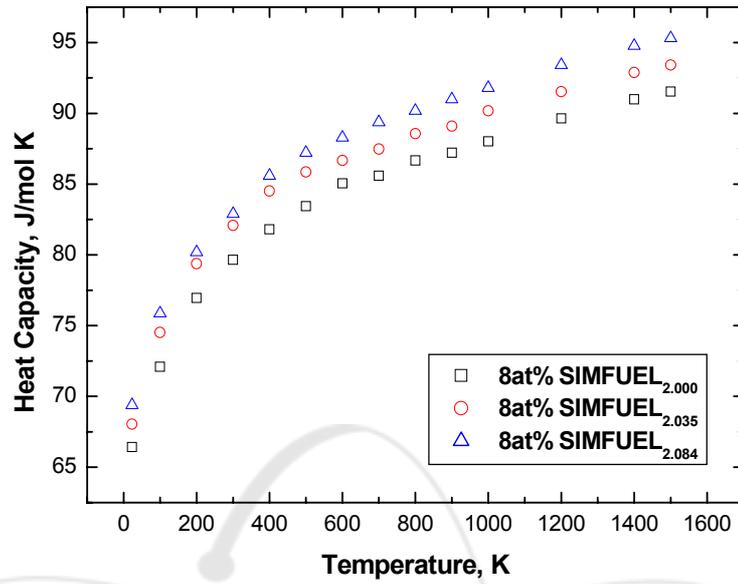


Fig. A-31. High temperature heat capacity of 3at% burnup SIMFUEL at $UO_{2.000}$, $UO_{2.035}$ and $UO_{2.084}$ as a function of temperature.

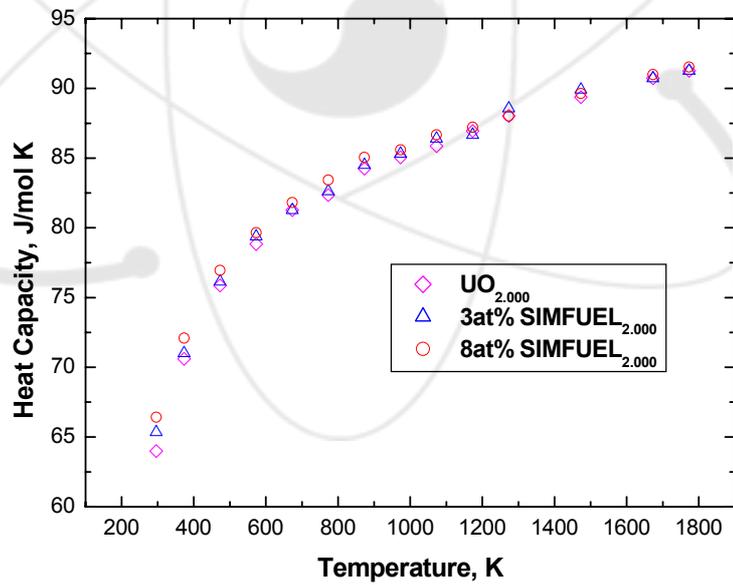


Fig. A-32. High temperature heat capacity of 0, 3 and 8at% burnup SIMFUEL as a function of temperature.

23) R.A. Verrall and P.G. Lucuta [32]

Verrall과 Lucuta는 8 at.% burnup SIMFUEL의 비열을 300~1673 K의 온도범위에서 DSC를 이용하여 측정하였다.

Nagoya 대학의 Inaba 등은 10 at.% 연소도의 SIMFUEL을 제조하여 비열을 측정하였으며, 600 K부터 UO₂의 비열과 차이를 보이기 시작하여 1500 K에서 35% 차이가 난다고 발표하였다. 또한 Matsui 등과 Inaba 등의 연구결과 UO₂에 불순물이 첨가된 경우 비열이 급격히 증가하는 온도가 존재하며, 약 600-1300 K 사이에서 일어난다.

Takahashi and Asou는 Gd가 첨가된 UO₂의 비열을 측정하였다. Nagoya 대학의 결과와는 달리 Gd은 어떤 농도에서도 UO₂와 큰 차이를 나타내지 않았다.

측정결과 Nagoya 대학에서 측정한 SIMFUEL과 비슷한 재료에서 발견되는 급격한 비열의 상승은 없었다. 이런 차이는 비열의 측정법과 시편 제조의 문제 때문으로 분석하였다. Nagoya 대학의 비열 측정법은 direct heating pulse calorimeter라는 표준화되지 않은 방법이었으며, 재료의 소결온도는 1573 K로서 첨가물의 atomic scale의 혼합이 이루어지지 않은 재료를 사용하였다. Verrall과 Lucuta는 SIMFUEL의 비열이 불순물이 첨가되지 않은 UO₂의 비열과 유사하다고 발표하였다.

24) Hj. Matzke, R.A. Verrall, P.G. Lucuta and J. Henderson [33]

Matzke 등은 연소도 3 at.%, 8 at.% 연소도 SIMFUEL의 비열을 상온-1400 °C까지의 온도범위에서 oxygen potential를 변화시키면서 측정하였다.

그들은 시편의 O/M을 변화시키기 위하여 다음과 같은 열처리를 하였다.

Table 6. Experimental conditions for sample preparation and designation of the specimens. The measured deviations from stoichiometry are also given.

Sample ID	Equi. Burnup (at.%)	Annealing condition (atmosphere, temp., time)	$\Delta G(O_2)$ (kJ/mol)	Measured O/M-ratio
UO _{2.000}	0 at.%(UO _{2.00})	4% H ₂ /Ar; 1500 °C; 2h	-540	2.000
UO _{2.04}	0 at.%(UO _{2.04})	CO ₂ /CO=99/1; 1220 °C; 2h	-220	2.035
UO _{2.08}	0 at.%(UO _{2.08})	CO ₂ /CO=99/1; 1380 °C; 2h	-195	2.084
3SO _{2.00}	3 at.% SIMFUEL	4% H ₂ /Ar; 1500 °C; 2h	-540	1.997
3SO _{2.07}	3 at.% SIMFUEL	CO ₂ /CO=99/1; 1380 °C; 2h	-195	2.071
8SO _{2.00}	8 at.% SIMFUEL	4% H ₂ /Ar; 1500 °C; 2h	-540	1.995
8SO _{2.03}	8 at.% SIMFUEL	CO ₂ /CO=99/1; 1220 °C; 2h	-220	2.026
8SO _{2.07}	8 at.% SIMFUEL	CO ₂ /CO=99/1; 1380 °C; 2h	-195	2.067

그림은 온도 증가에 따른 비열의 증가를 나타낸 것이다. $UO_{2.035}$ 와 $UO_{2.084}$ 는 그래프에서 400과 600 °C사이에서 봉우리가 나타나는 것을 확인하였다. 이는 U_4O_9 의 상이 UO_{2+x} 에 용해되었기 때문이라고 발표했다.

그들은 비열에 미치는 연소도의 영향은 미미하여 연소도 증가에 따른 비열의 증가는 큰 차이가 없는 것으로 보고하였다.

그러나 O/M 비에 따라서는 약간 증가하는 것으로 나타났다.

그들은 UO_{2+x} 의 시편에서 U_4O_9 의 상을 XRD를 이용하여 확인하였으며, SIMFUEL의 제조에서는 같은 조건에서 U_4O_9 의 상을 발견하지 못했다.

MATPRO에서는 UO_{2+x} 의 비열을 다음과 같은 식으로 제안하였다.

$$C_p = \frac{k_1 \theta_E^2 \exp(\theta_E/T)}{T^2 (\exp(\theta_E/T) - 1)^2} + k_2 T + \frac{y k_3 E_D}{2RT^2} \exp(-E_D/RT) \quad (A-61)$$

여기서 $R=8.314$ (J/K-mol), y 는 O/M 비, θ_E 는 Einstein temp. (535.3 K) E_D 는 Frenkel defect의 형성에너지 (157.7 kJ/mol), $k_1=296.7$ J/K-kg, $k_2=0.0243$ J/K²-kg, $k_3=8.745 \times 10^7$ J/kg을 나타낸다. 위 식에서는 연소도에 따른 영향을 고려하고 있지 않다. 지금까지의 SIMFUEL 데이터를 이용하여 연소도의 영향을 위 식에서 k_2 를 수정하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k'_2 = k_2(1 + 0.011\beta) \quad (A-62)$$

여기서 β 는 연소도를 나타낸다.

Matzke 등은 Naito, Matsui 등이 불순물이 첨가된 UO_2 의 비열과 같이 급격한 증가를 확인하지 못하였다.

25) K. Morita, E.A. Fischer and K. Thurnay [34]

Morita 등은 사고해석 코드인 SIMMER-III에서 필요한 물성 자료들을 분석하여 제시하였다. 그들은 UO_2 에 대해서는 1981년 Fink 등이 제시한 비열과 엔탈피 값을 인용하였으며, 혼합 핵연료의 경우 1989년 Harding 등이 제시한 값을 이용하였다.

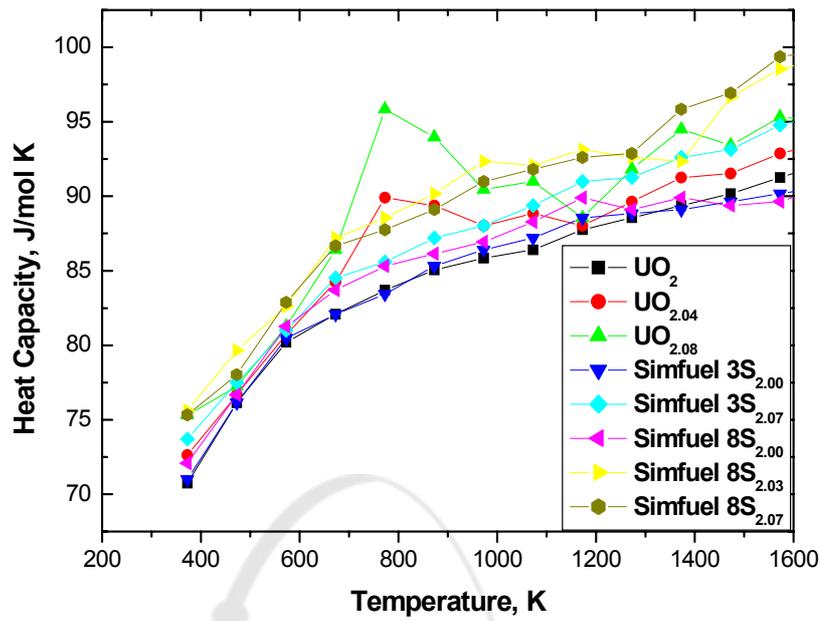


Fig. A-33. High temperature heat capacity of stoichiometric and hyperstoichiometric UO₂ and 3, 8at% burnup SIMFUEL with different oxygen contents.

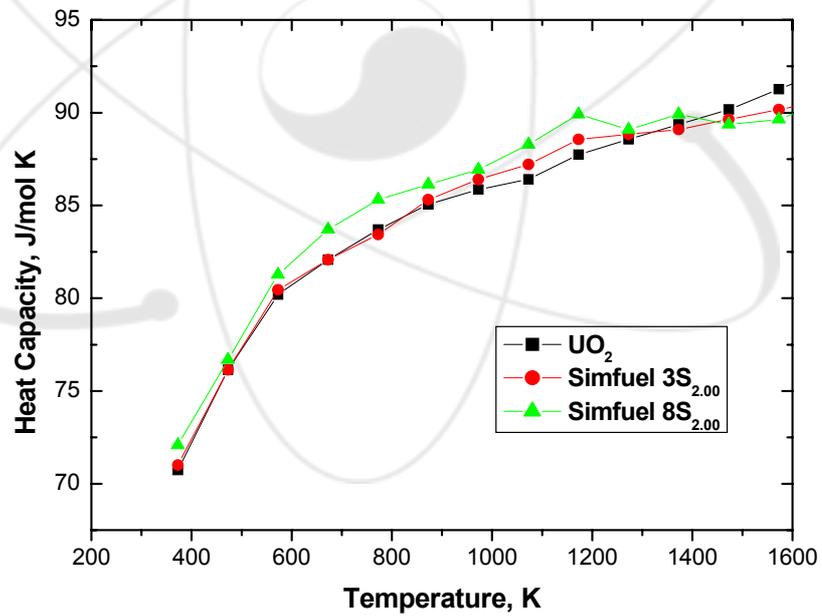


Fig. A-34. High temperature heat capacity of UO₂ and 3, 8at% burnup SIMFUEL as a function of temperature.

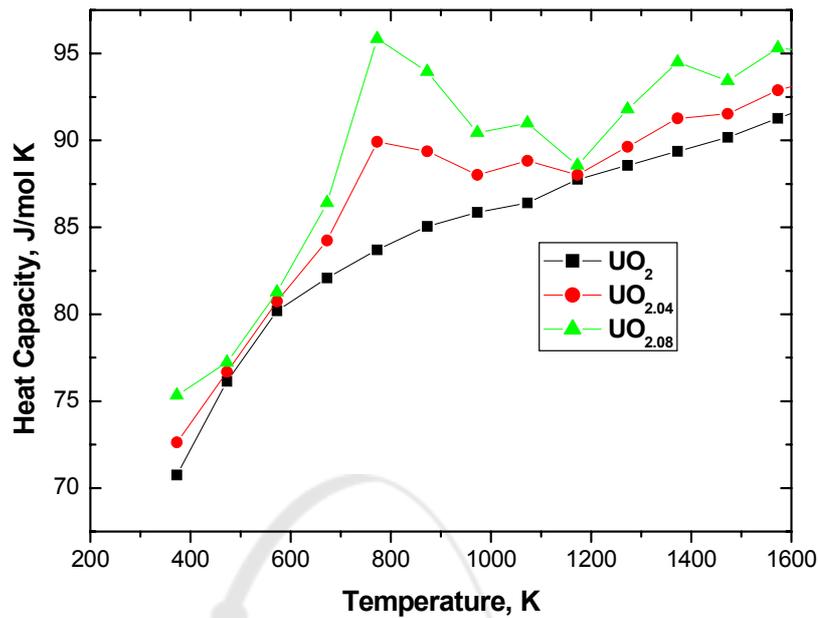


Fig. A-35. High temperature heat capacity of stoichiometric and hyperstoichiometric UO_2 as a function of temperature.

26) C. Ronchi and G.J. Hyland [35]

고체의 UO_2 에서 비열은 열을 변환하는 기구에 따라 다음의 네구간으로 나누어진다.

1) RT - 1000 K

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

2) 1000 - 1500 K

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

3) 1500 - T_t (2670 K)

UO₂의 경우 이 온도구간에서 추가적으로 비열이 더 상승하는 것으로 나타났으며, 이는 lattice 와 electronic defect의 형성때문으로 해석된다. 0.8 T_m의 온도에서 측정된 비열의 peak는 λ-transition 으로 다른 fluoride 구조에서 관찰된 것과 유사하다. 이 transition은 좀더 잘 움직이는 원소의 결합형성과 이로인해 T_t에서 Frenkel 쌍의 급격한 증가가 유발되는 과정 때문에 발생하는 것으로 해석된다. transition 온도 구간에서 산소의 결함이 급격히 증가하며, 전기 전도도 역시 급격히 증가하는 것으로 나타났다.

4) T_t - T_m

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

27) C. Ronchi, M. Sheindlin, M. Musella and G.J. Hyland [36]

Ronchi 등은 새로 개발된 laser flash 장치와 해석 방법을 이용하여 열확산도와 비열을 2900 K까지 동시에 측정하였다. 그림은 Ronchi 등의 결과와 Fink 등이 1997년에 제시한 비열값을 동시에 나타낸 것이다. 2600 K까지의 온도범위에서는 Fink 가 제시한 값과 유사한 것을 알 수 있다. 그러나 Fink는 λ-transition 이후에서 비열 값은 일정하다고 발표하였으나, Ronchi등은 λ-transition 이후에도 small polaron의 형성, anharmonic vibration, Schottky-trios 등에 의해 비열 값이 계속 증가하는 것을 확인하였다.

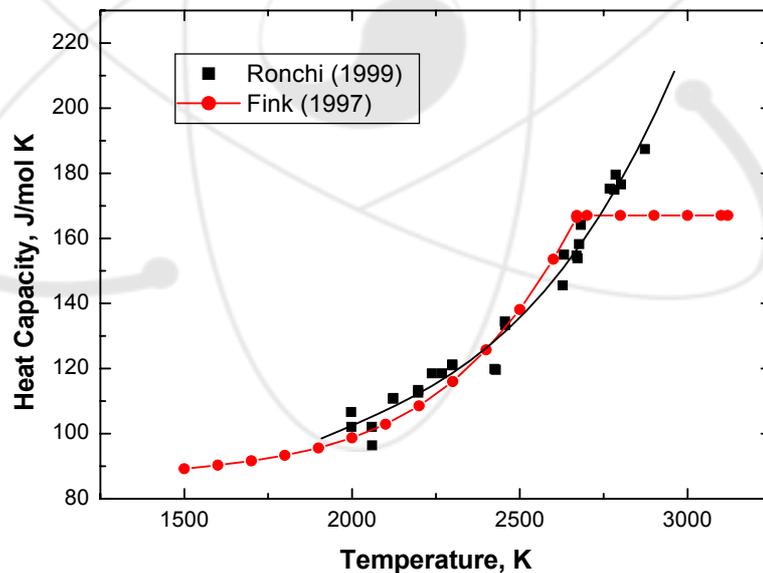


Fig. A-36. Comparison of high temperature heat capacity.

28) J.K. Fink [37,38,39]

Fink는 1981년[37], 1997년[38], 2000년[39]에 그 동안 발표된 UO_2 의 열물성 데이터를 종합 분석하여 열물성을 나타내는 모델 식을 제시하였다. Fink[37]와 Harding[23]이 UO_2 의 열물성에 관한 모델식을 제시한 후 많은 새로운 실험결과들이 발표되었다.

특히 Hutching은 oxygen defect를 연구하는 중성자 회절연구를 통해서 엔탈피의 데이터 분석과 UO_2 의 fluorite 구조를 근거로한 λ -transition을 확인하였다.

Ronchi와 Hyland[36]는 유용한 데이터를 분석하여 각 온도 구간에 따라 비열에 미치는 물리적인 현상을 이론적으로 설명하였다.

그들은 UO_2 의 비열이 상온에서 1000 K까지 온도구간에서는 Debye 모델로 표시되는 lattice의 harmonic vibration에 의해 지배받고,

1000~1500 K의 온도구간에서 비열의 증가는 열팽창에서 나타난 것처럼 lattice vibration의 anharmonic 때문에 일어난다.

1500~2670 K의 온도범위에서는 Frenkel defect가 주인 lattice와 electron defect의 형성에 기인하며,

그 이상의 온도에서는 Frenkel defect는 saturation되고 Schottky defect가 주 요인이 된다.

Ronchi 등[35]은 laser pulse를 이용하여 2000~2900 K 온도범위에서 비열과 열확산도를 동시에 측정하였다. 그들은 λ -transition 이상에서의 비열이 phase transition 이전의 온도에 대한 비열의 상승과 비슷한 경향을 보인다고 발표하였다. 이는 1981년 Fink[37]와 1989년 Harding[23]의 결과와는 다른 경향을 나타내는 것이다. 따라서 Fink는 이전에 그가 제시한 모델 식과는 다른 전 온도 영역에서 단일 식을 제시하였다.

$$H_T - H_{298.15} = C_1 \theta [(e^{\theta/T} - 1)^{-1} - (e^{\theta/298.15} - 1)^{-1}] + C_2 [T^2 - 298.15^2] + C_3 e^{-E_a/T} \quad (A-63)$$

여기서 $C_1 = 81.613$

$\theta = 548.68$

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

$C_3 = 2.360 \times 10^7$,

$E_a = 18531.7$

또한 비열은 다음의 식으로 나타내었다.

$$C_p = \frac{C_1 \theta^2 e^{\theta/T}}{T^2 (e^{\theta/T} - 1)^2} + 2C_2 T + \frac{C_3 E_a e^{-E_a/T}}{T^2} \quad (A-64)$$

또한 위의 식들을 7항의 다항식으로 다음과 같이 나타내었다.

$$H_T - H_{298.15} = -21.1762 + 52.1743t + 43.9735t^2 - 28.0804t^3 + 7.88552t^4 - 0.52668t^5 + 0.71391t^6, \quad (A-65)$$

$$C_p(T) = 52.1743 + 87.951t - 84.2411t^2 + 31.542t^3 - 2.6334t^4 + 0.71391t^5, \quad (A-66)$$

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

위에서 비열을 나타내는 다항식과 지수함수간의 차이는 1%이내이며 이는 데이터의 분산보다 적다. 따라서 이 두 식은 거의 동일하다고 할 수 있다.

엔탈피를 나타내는 두 종류의 식은 0.5% 이내에 든다.

그림은 위의 두 종류 식을 이용하여 구한 엔탈피를 나타낸 것이다. Ronchi 등의 결과를 고려하지 않은 상태에서 2670 K 이하와 그이상의 온도구간에서 제시한 다른 모델 식을 이용하여 구한 엔탈피 역시 같이 나타내었다. 세가지 그림이 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 그러나 비열의 경우 2670 K 이상의 온도에서 엔탈피를 온도의 1차함수로 나타내었기 때문에 이를 미분한 비열 값은 상수가 된다. 그림은 위의 식을 이용하여 구한 비열과 기존에 제시한 비열값을 같이 나타내었다. 새로이 제한한 식에 의하면 비열은 2670 K 이상에서도 계속 증가하는 것으로 나타났다.

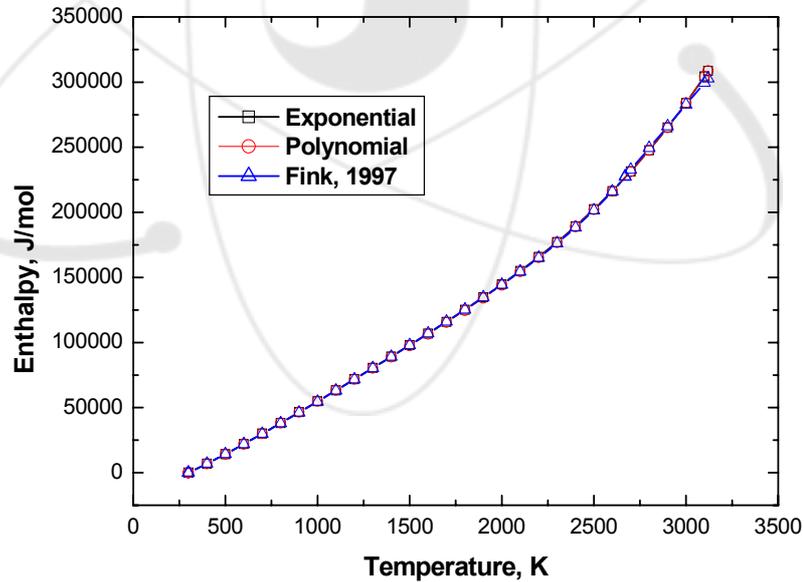


Fig. A-37. High temperature enthalpy of UO_2 as a function of temperature.

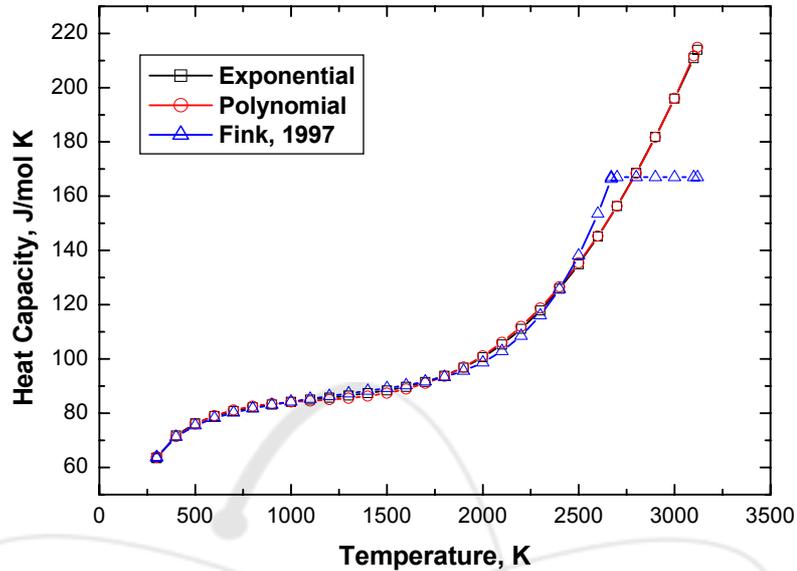


Fig. A-38. High temperature heat capacity of UO_2 as a function of temperature.

29) J.J. Carbajo, G.L. Yoder, S.G. Popov and V.K. Ivanov [40,41]

Carbajo 등은 UO_2 와 MOX 핵연료의 열물성자료를 분석하였다. Lucuta 등의 자료를 통해서 비열은 Kopp-Neumann 법칙에서 처럼 연소도에 따라 약간 증가하는 것과 산소의 농도가 증가함에 따라 증가하는 것을 알았다. Carbajo 등은 UO_2 의 엔탈피와 비열을 Fink가 최근에 제시한 모델식을 추천하였다. PuO_2 의 경우 Fink가 1982년에 제시한 모델식을 추천하였다. 또한 연소도에 엔탈피와 비열에 미치는 영향은 Lucuta 등이 제시한 다음의 식을 인용하였다.

$$C_2^* = C_2 (1+0.011B) \tag{A-67}$$

여기서 C_2 는 Fink가 제시한 지수함수 모델식 중 T의 일차함수의 상수이며, C_2^* 는 연소도에 따른 수정된 상수이다. B는 연소도를 나타낸다.

$(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_2$ MOX 핵연료의 경우 UO_2 와 PuO_2 가 이상적인 고용체를 형성하는 것으로 간주하여 Kopp-Neumann 법칙에 따라 다음과 같이 나타내었다.

$$C_p(T, \text{MOX}) = (1 - y)C_p(T, \text{UO}_2) + yC_p(T, \text{PuO}_2). \tag{A-68}$$

여기서 y 는 PuO_2 의 몰분율을 나타내며, $C_p(T, \text{UO}_2)$ 는 온도에 따른 UO_2 의 비열, $C_p(T, \text{PuO}_2)$ 는 온도에 따른 PuO_2 의 비열을 나타낸다.

30) M. Amaya, K. Une and K. Minato [42]

Amaya 등은 UO_2 와 고용성 핵분열생성물이 첨가된 UO_2 와 조사된 UO_2 의 비열을 325~1673 K의 온도범위에서 DSC를 이용하여 측정하였다. Gomme 등은 조사된 UO_2 의 비열이 감소하는 것을 발견하였다.

그림은 Amaya 등이 측정한 결과를 나타낸 것이다. UO_2 의 비열은 Fink가 제시한 데이터와 거의 유사한 결과를 나타내고 있다. 연소도가 증가함에 따라 비열은 감소하는 것으로 나타났다. 이는 고용성 핵분열 생성물이 첨가된 UO_2 의 경우 Kopp-Neumann 법칙에 따라 계산한 결과와 유사하며 Arita 등이 발표한 급격한 변화는 관찰되지 않았다. 조사된 UO_2 의 비열은 1000 K 이하의 온도에서는 조사되지 않은 UO_2 보다 낮게 나타났으나, 그 이상의 온도에서는 높게 나타났다. 그러나 이들 결과는 실험 오차 범위 안에 드는 것으로 나타났다.

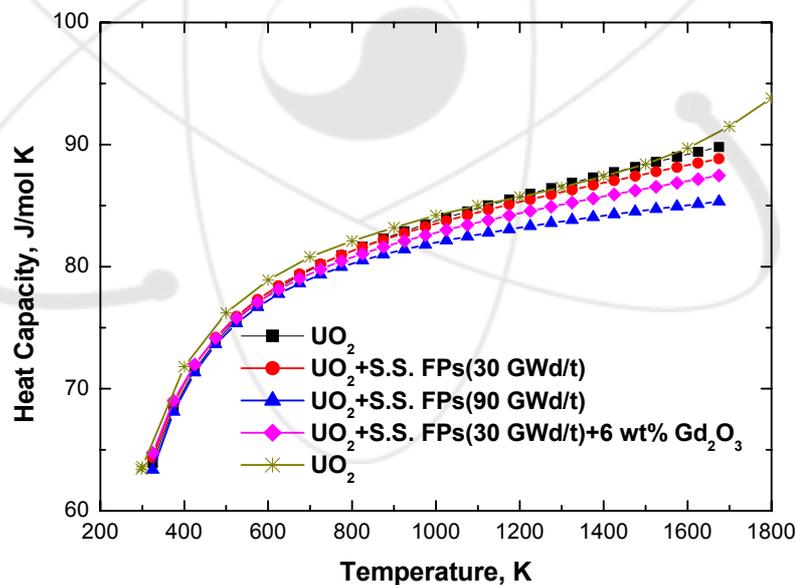


Fig. A-39. High temperature heat capacity of undoped UO_2 , burnup UO_2 and Gd_2O_3 doped UO_2 . as a function of temperature.

31) V.A. Kurepin [43]

Kurepin은 UO_2 - $\text{UO}_{2.25}$ 의 열물성에 관한 연구를 수행하였다. UO - $\text{UO}_{2.25}$ 고용체의 열물성을 분석하기 위하여 Nakamura와 Fujino의 실험결과를 이용하였으며, UO_2 와 $\text{UO}_{2.25}$ 의 상대적 부분 열역학함수는 Gibbs-Duhem 모델을 이용하였다. 그림은 Kurepin이 계산한 결과를 온도와 과잉산소의 함수로 나타낸 것이다. UO_{2+x} 의 비열은 온도 증가와 과잉산소의 증가에 따라 증가하는 것으로 나타났다.

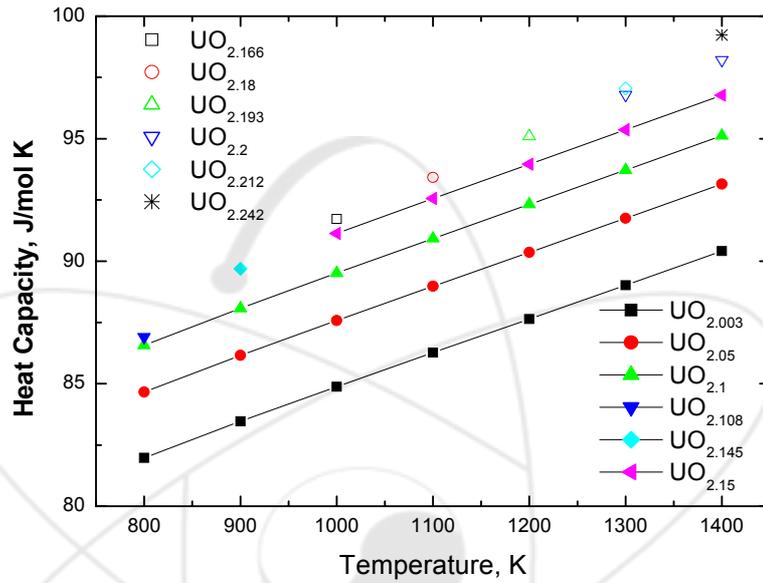


Fig. A-40. High temperature heat capacity of stoichiometric and hyperstoichiometric UO_2 as a function of temperature.

서 지 정 보 양 식

서 지 정 보 양 식					
수행기관 보고서번호		위탁기관 보고서번호		표준보고서번호	INIS 주제코드
KAERI/TR-2574/2003					
제목 / 부제					
핵연료의 비열 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>UO₂ 핵연료, (U, Pu)O₂ 및 모의 사용후핵연료의 엔탈피와 비열에 관한 자료들을 종합 분석하여 새로운 모델을 제시하였다. UO₂의 경우 Fink가 제시한 식을 추천하였으며, UO_{2+x}의 경우 Matzke가 제시한 식을 추천하였다. 모의핵연료의 경우 Matzke 식을 추천하였다. PuO₂의 경우 Harding이 제시한 식을 추천하였다.</p>					
주제명					
UO ₂ , PuO ₂ , MOX, 엔탈피, 비열					

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.	Sponsoring Org. Report No.	Standard Report No.	INIS Subject No.		
KAERI/TR-2574/2003					
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>Published experimental data relating to the enthalpy and specific heat of UO_2, UO_{2+x} and mixed (U, Pu) oxides is reviewed and recommendation put forward for enthalpy and specific heat of these materials. We recommended Fink's eq. for specific heat of UO_2, Matzke's eq. for UO_{2+x} and SIMFUEL and Harding's eq. for PuO_2.</p>				
Subject Key Words	<p>UO_2, PuO_2, MOX, Enthalpy, Specific Heat</p>				