

# 핵연료의 비열 특성 연구

-금속 핵연료-

Specific Heat Characteristics of Nuclear Fuel

-Metallic Fuel-

*KAERI*  
2004. 8.

건식공정핵연료기술개발부  
한국원자력연구소

# 제 출 문

한국원자력연구소장 귀하

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

제 목: 핵연료의 비열 특성 연구 -금속 핵연료-  
Specific Heat Characteristics of Nuclear Fuel  
-Metallic Fuel-

2004년 8월

주저자 : 강권호 (건설공정핵연료기술개발부)

공동저자 : 박창제, 류호진, 송기찬, 정인하, 박주환, 양명승, 문홍수,  
김형수 (건설공정핵연료기술개발부)  
이영우, 나상호, 김시형 (미래형 원자로연료 개발부)

## 요 약 문

금속 우라늄, 우라늄 합금 및 우라늄과 합금을 이루는 일부 원소들의 비열에 관한 자료들을 종합 분석하여 새로운 모델을 제시하였다.

Uranium의 비열과 엔탈피는 다음과 같이 추천하였다.

$$C_p(\alpha-U) = 24.959 + 2.132 \times 10^{-3}T + 2.370 \times 10^{-5}T^2 \quad (298 \leq T \leq 942 \text{ K})$$

$$C_p(\beta-U) = 42.928 \quad (942 \leq T \leq 1049 \text{ K})$$

$$C_p(\gamma-U) = 38.284 \quad (1049 \leq T \leq 1408 \text{ K})$$

$$C_p(L-U) = 48.660 \quad (1408 \text{ K} \leq T)$$

$$H-H_{298}(\alpha-U) = -6.354 + 1.681 \times 10^{-2}T + 1.553 \times 10^{-5}T^2 \quad (298 \leq T \leq 942 \text{ K})$$

$$H-H_{298}(\beta-U) = -14.324 + 4.292 \times 10^{-2}T \quad (942 \leq T \leq 1049 \text{ K})$$

$$H-H_{298}(\gamma-U) = -4.698 + 3.828 \times 10^{-2}T \quad (1049 \leq T \leq 1408 \text{ K})$$

$$H-H_{298}(L-U) = -10.166 + 4.866 \times 10^{-2}T \quad (1408 \text{ K} \leq T)$$

여기서 비열과 엔탈피의 단위는 각각 J/mol-K와 J/mol이다.

## Abstract

Published experimental data relating to the enthalpy and specific heat of Uranium metal, Uranium alloys, Uranium compounds and some elements that form alloys and compounds with Uranium were reviewed and recommendation put forward for enthalpy and specific heat of these materials.

We recommend the specific heat and enthalpy of Uranium metal as a function of temperature as follow:

$$C_p(\alpha-U) = 24.959 + 2.132 \times 10^{-3}T + 2.370 \times 10^{-5}T^2 \quad (298 \leq T \leq 942 \text{ K})$$

$$C_p(\beta-U) = 42.928 \quad (942 \leq T \leq 1049 \text{ K})$$

$$C_p(\gamma-U) = 38.284 \quad (1049 \leq T \leq 1408 \text{ K})$$

$$C_p(L-U) = 48.660 \quad (1408 \text{ K} \leq T)$$

$$H-H_{298}(\alpha-U) = -6.354 + 1.681 \times 10^{-2}T + 1.553 \times 10^{-5}T^2 \quad (298 \leq T \leq 942 \text{ K})$$

$$H-H_{298}(\beta-U) = -14.324 + 4.292 \times 10^{-2}T \quad (942 \leq T \leq 1049 \text{ K})$$

$$H-H_{298}(\gamma-U) = -4.698 + 3.828 \times 10^{-2}T \quad (1049 \leq T \leq 1408 \text{ K})$$

$$H-H_{298}(L-U) = -10.166 + 4.866 \times 10^{-2}T \quad (1408 \text{ K} \leq T)$$

# 목 차

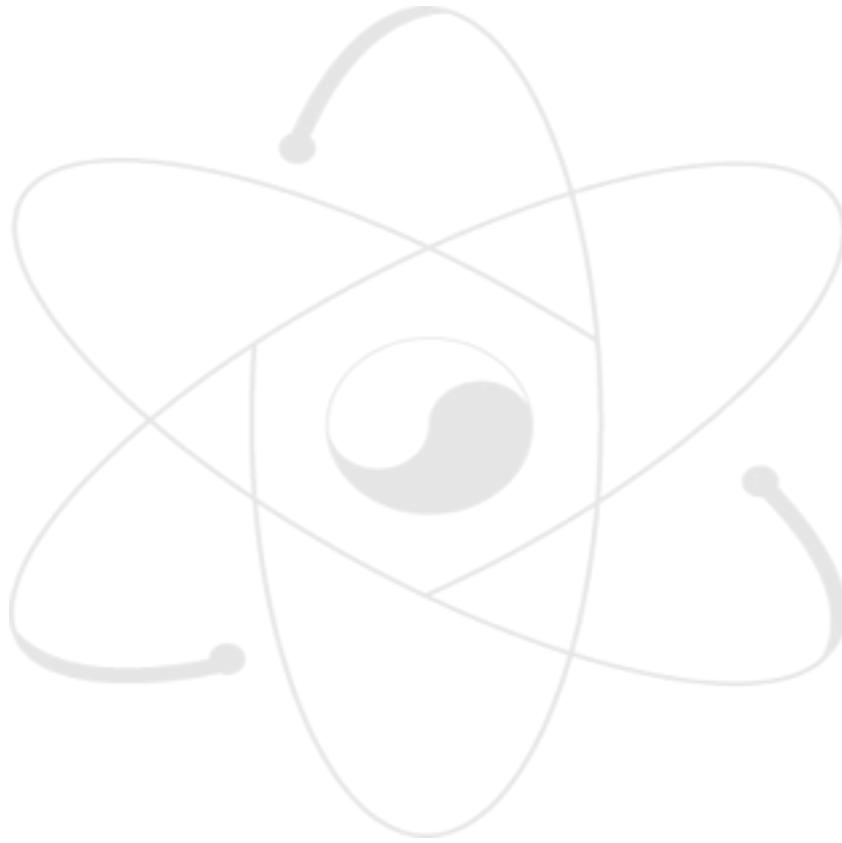
요 약 문 .....	i
Abstract .....	ii
목 차 .....	iii
그림목차 .....	iv
표목차 .....	v
1. 서 론 .....	1
2. 재료의 비열 특성 .....	2
3. 원소의 비열 특성 .....	19
4. 합금 및 화합물의 비열 특성 .....	31
5. 결 론 .....	39
참고문헌 .....	40
부록 1. 비열과 엔탈피 표 .....	42
부록 2. 검토자료 요약 .....	54

## 그림 목차

Fig. 2-1	Temperature variation of the specific heat in the Einstein and Debye models.	8
Fig. 2-2	Comparison of the harmonic contribution and the total harmonic plus anharmonic contribution of the lattice vibrations to the specific heat of copper	9
Fig. 2-3	Variation of the Fermi-Dirac function as a function of energy for various temperature	12
Fig. 3-1	Heat capacity of Uranium	20
Fig. 3-2	Enthalpy of Uranium	20
Fig. 3-3	Heat capacity of Zr	22
Fig. 3-4	Enthalpy of Zr	22
Fig. 3-5	Heat capacity of Americium	23
Fig. 3-6	Enthalpy of Americium	23
Fig. 3-7	Heat Capacity of Neptunium	25
Fig. 3-8	Enthalpy of Neptunium	25
Fig. 3-9	Heat capacity of Pu obtained by Oetting et al. and Barin	26
Fig. 3-10	Enthalpy of Pu by Oetting	26
Fig. 3-11	Heat capacity of Zr, Pu, Am, Np and U	27
Fig. 3-12	Enthalpy capacity of Zr, Pu, Am, Np and U	27
Fig. 3-13	Heat capacity of Thorium.	29
Fig. 3-14	Enthalpy of Thorium.	29
Fig. 3-15	Heat capacity of Al, Mo, and Si	30
Fig. 3-16	Enthalpy of Al, Mo, and Si	30
Fig. 3-17	Heat capacity of U-Al calculated using the Kopp-Neumann law with U and Al for the purpose of comparison	34
Fig. 3-18	Heat capacity of U-Si inter-metallic compounds	34
Fig. 3-19	Heat capacity of U-Mo alloy reported by Matsui et al. ( $U_{0.8}Mo_{0.2}$ ), by Parida et al ( $U_{0.823}Mo_{0.177}$ ), and by calculation	36
Fig. 3-20	Heat capacity of U-Mo calculated using the Kopp-Neumann law as a function of Mo content	37
Fig. 3-21	Heat capacity of U-Zr measured by Takahashi with the results calculated using Kopp-Neumann law	37
Fig. 3-22	Heat capacity of U-Zr as a function of atomic fraction of Zr measured by Takahashi with the results calculated using additivity law	38
Fig. 3-23	Heat capacity of U-Zr measured by Matsui with the results calculated using Kopp-Neumann law	38

## 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	14
Table 2-1	Typical Methods of Specific Heat Measurements	15
Table 4-1	The experimental heat capacity $C_p$ of elements A and B and compounds $A_xB_y$ , and the results of the Kopp-Neumann rule, $x C_p(A) + y C_p(B)$	32



# 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.

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 감속재로 사용되는 흑연에서는 약 670 K이하에서는 조사에 의해 격자결함이 축적되기 때문에 적당한 기간마다 열처리를 행하여 축적에너지를 방출할 필요성이 있다.

본 연구에서는 주요 원소, 금속우라늄, 우라늄 합금 및 화합물의 비열에 관해 지금까지 발표된 자료를 종합 분석하여 핵연료 종류별 비열을 나타내는 모델을 제시하였다. 또한 부록1에는 본 연구에서 제시한 모델을 이용하여 계산한 온도에 따른 비열과 엔탈피를 표로 나타내었으며, 부록 2에는 본 연구에서 검토한 자료들을 요약하였다.

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

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

여기서 소문자  $c$ 는 시스템의 단위 질량(또는 몰)을 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 ( $1.381 \times 10^{-23}$  J/K)를 나타내며,  $Z$ 는 partition function으로 다음과 같다.

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

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

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

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.

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

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 실은 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 법칙이다. 원자당 열용량을 가끔 원자열이라고 부른다. 고전 물리학에서보면, 고체를 이루는 개개 원자들의 평균 진동 에너지는 에너지 균등 분배원리에 의해서  $3kT$ 가 되며,  $N$ 개의 원자로 된 고체의 경우에는 전체 진동 에너지는  $3NkT$ 가 된다. 이 진동 에너지는 몰 내부 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  $1/2 kT$ 의 기여를 하므로, 두항이 합해지면  $kT$ 의 기여를 하게된다. 3차원에서 자유롭게 진동하는 원자의 에너지는 1차원의 3배이므로 전체 평균 에너지는  $3kT$ 가 된다.)

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

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  $3R$ 보다 작으며  $T$ 가 0 에 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  $\nu$ 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  $\omega$ 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,

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

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

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

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.

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

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

온도가 절대 0도에 가까워짐에 따라 비열 값도 0에 가까워진다.

Einstein 식은 낮은 온도에서 비열이 내려가는 것을 잘 설명해 준다. Plank의 이론에서처럼 낮은 온도에서는 소수의 진동자들만이 진동을 하기에 충분한 에너지를 가지며, 높은 온도에서는 모든 진동자들이 들뜰수 있을 정도의 충분한 에너지가 이용 가능해지기 때문에 이러한 Einstein 이론이 성공한 것이다. 즉, 높은 온도에서는 3N개의 진동자들이 모두 열용량에 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  $\nu$ 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.

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

여기서  $x_p \equiv \hbar \omega_D / k_B T \equiv \theta / T$ ,  $\theta$ 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  $\theta$ 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 N은 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 3R에서 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 등근점과 사각점은 neutron scattering을 이용하여 측정된 비열 값을 나타내는 것이다. 비 조화진동의 영향을 해석하기 위한 방법은 열역학 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.

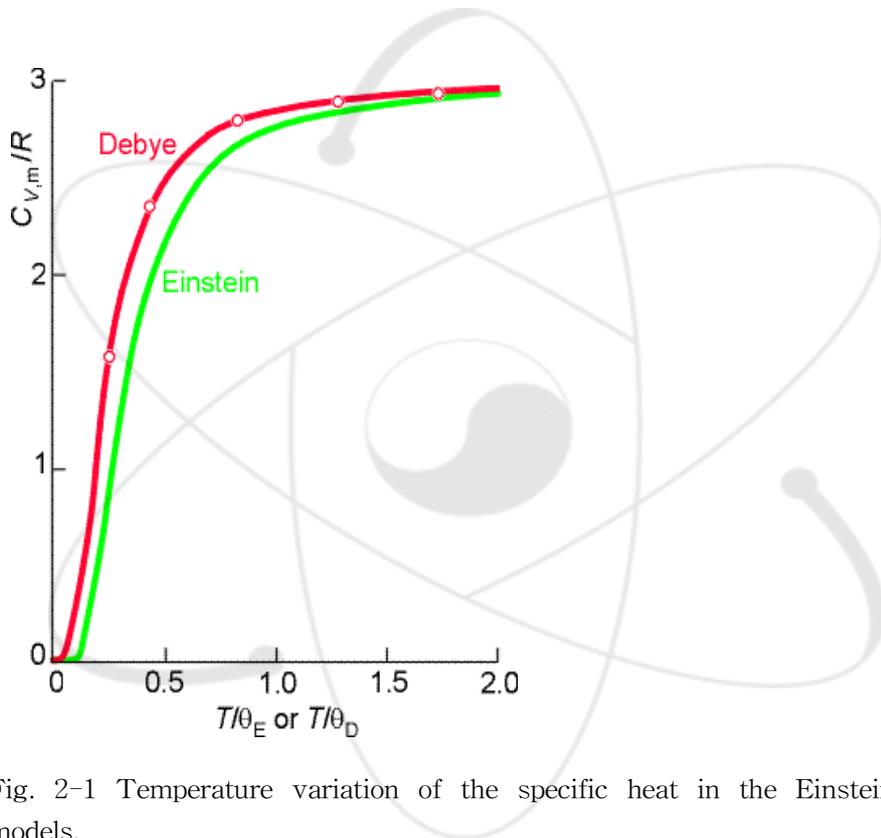


Fig. 2-1 Temperature variation of the specific heat in the Einstein and Debye models.

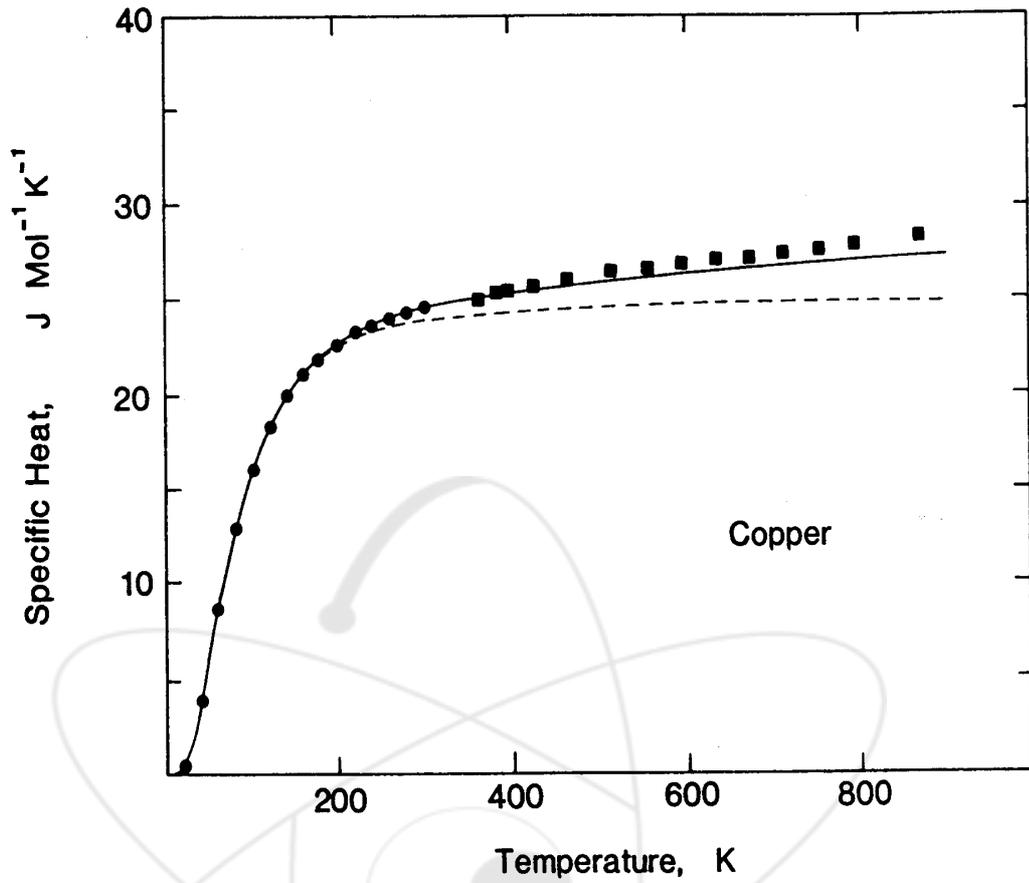


Fig. 2-2 Comparison of the hamonic contribution (dashed curve) and the total harmonic plus anharmonic contribution (solid curve) of the lattice vibrations to the specific heat of copper as determined from neutron scattering measurements with calorimetric measurements of  $C_p$  (solid circles, solid 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  $\epsilon$ 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  $C_e \cong 2RT/T_F$ 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.

$$\Delta U = U(T) - U(0)$$

$$\Delta U = \int_0^\infty d\epsilon \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) - \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon D(\epsilon) \quad (25)$$

$D(\epsilon)$  : No. of orbitals per unit energy range

$$C_e = \frac{dU}{dT} = \int_0^\infty d\epsilon (\epsilon - \epsilon_F) \frac{df}{dT} D(\epsilon)$$

$$C_e \cong D(E_F) \int_0^\infty dE (E - E_F) \frac{df}{dT}$$

$$C_{el} = k_B^2 T D(E_F) \int_{-E_F/k_B T}^\infty dx x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \quad (26)$$

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.

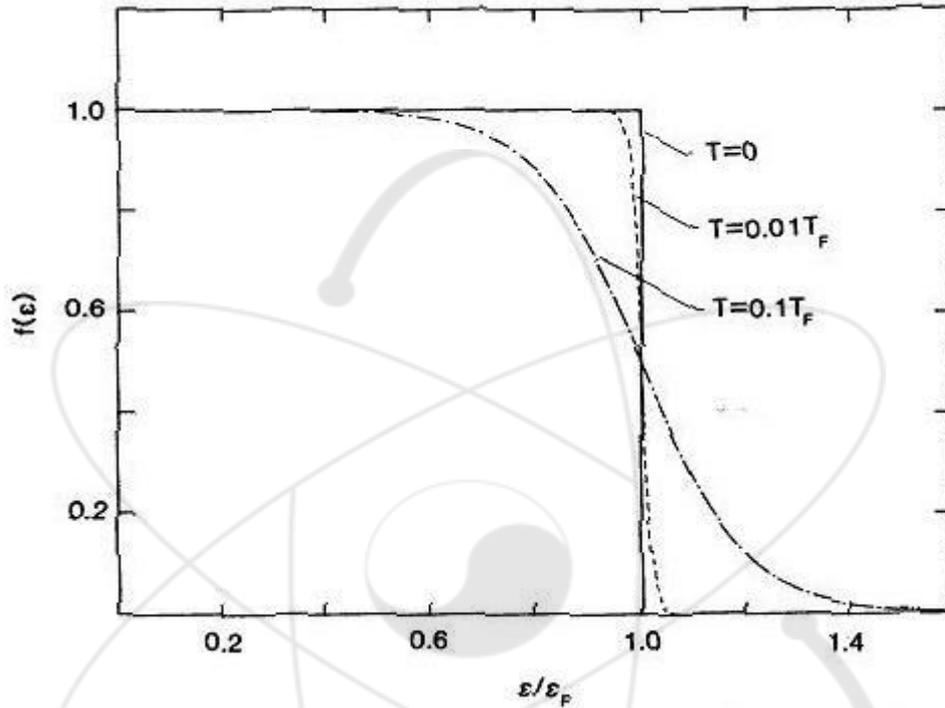


Fig. 2-3. Variation of the Fermi-Dirac function as a function of energy for various temperatures.

## 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  $\lambda$ -type의 비정상적인 상승을 수반하는 order-disorder transition을 겪는다. 비정상적 형태는 2차 상변태의 특징이다. 또다른 비정상은 Schottky 비정상적으로 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.

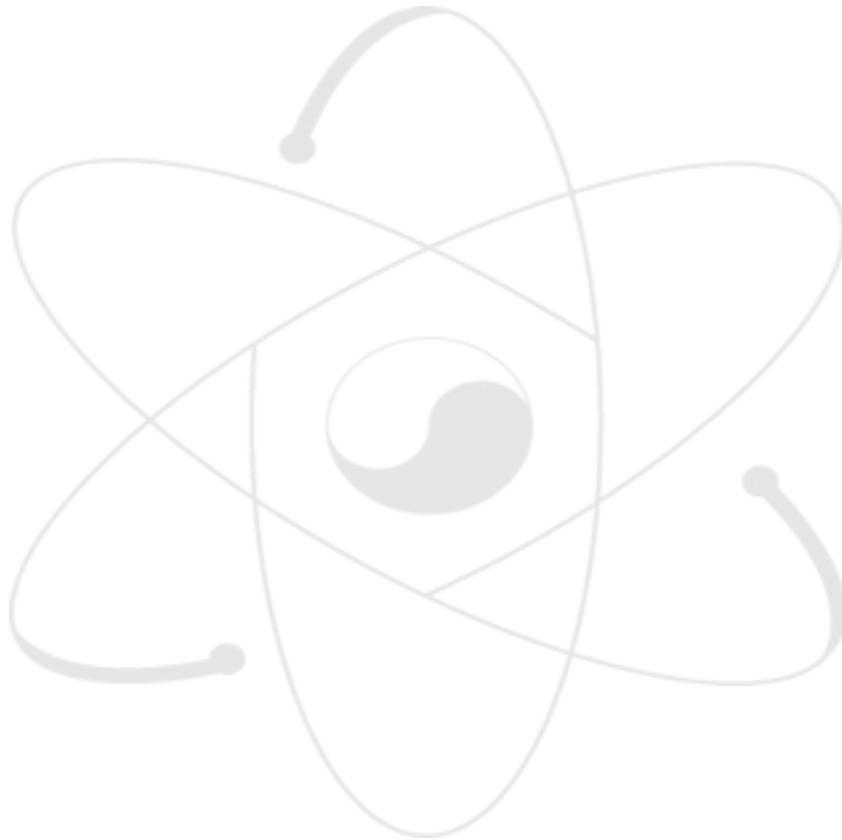


Table 2-1. A Summary of Theoretical Results for the functional Form of Various Contributions to the Specific Heat of a Solid

Source of Specific Heat	Sect. <sup>a</sup>	Functional Form of the Specific Heat		
		Low Temperatures <sup>b</sup>	Moderate Temperatures <sup>b</sup>	High Temperatures <sup>b</sup>
Dilation Contribution	1.1.2	$C_p - C_v = \frac{V_m \beta^2}{K_T} T$		
Lattice Vibrations: (1) Harmonic Contribution <sup>c</sup>	1.2.2	$C_v = 3T^3$	$C_v(\frac{\theta_D}{T}) = 9R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}$	$C_v^* = 3R \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^2 + \dots\right]$
(2) Anharmonic Contribution	1.2.7.1			$C_v^* = 3RAT$
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 <sup>c</sup>	1.3.2		$C_e = \gamma T$	$C_e = \gamma T \left[1 - \frac{3\pi^2}{10} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right]$
(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	$C_M = \beta T^2$		
(2) Antiferromagnets	1.4.1.2	$C_M = \beta' T^3$		
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	$C_N = D T^{-2}$		

<sup>a</sup> Refers to the section of this chapter in which a discussion of the corresponding theoretical model is given.

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

## 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( $\Delta Q$ )를 가하였을 때 발생하는 시료의 온도상승( $\Delta T$ )를 측정하여 식 (28)에 의해 구하는 방법과 시료의 온도상승을 일정의 온도구간( $\Delta T$ )로 하고, 각 온도  $\Delta T$ 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 ;RM-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 K까지 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. 원소의 비열 특성

#### 3.1. Uranium

Uranium의 비열에 관한 연구는 Moore and Kelley[1], Oetting 등[2], Ginnings and Corruccini[3], North[4], Savage and Seibel[5], Barin[6], Kim and Hofman 등[7]에 의해 연구가 수행되었다. 또한 Dempsey 등[8], Flotow and Osborne[9], Ho and Phillips[10], Gordon 등[11], Crangle and Temporal[12]는 극저온 영역에서 U의 비열 거동에 관한 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 상온 이상의 비열과 엔탈피 데이터를 분석하였으며, Oetting 등의 결과를 이용하여 Kim and Hofman이 제시한 비열 값을 추천한다.

$$C_p(\alpha-U) = 24.959 + 2.132 \times 10^{-3}T + 2.370 \times 10^{-5}T^2 \quad (298 \leq T \leq 942 \text{ K})$$

$$C_p(\beta-U) = 42.928 \quad (942 \leq T \leq 1049 \text{ K})$$

$$C_p(\gamma-U) = 38.284 \quad (1049 \leq T \leq 1408 \text{ K})$$

$$C_p(L-U) = 48.660 \quad (1408 \text{ K} \leq T)$$

$$H-H_{298}(\alpha-U) = -6.354 + 1.681 \times 10^{-2}T + 1.553 \times 10^{-5}T^2 \quad (298 \leq T \leq 942 \text{ K})$$

$$H-H_{298}(\beta-U) = -14.324 + 4.292 \times 10^{-2}T \quad (942 \leq T \leq 1049 \text{ K})$$

$$H-H_{298}(\gamma-U) = -4.698 + 3.828 \times 10^{-2}T \quad (1049 \leq T \leq 1408 \text{ K})$$

$$H-H_{298}(L-U) = -10.166 + 4.866 \times 10^{-2}T \quad (1408 \text{ K} \leq T)$$

여기서 비열과 엔탈피의 단위는 각각 J/mol·K와 J/mol이다.

그림 3-1, 3-2는 Moore and Kelley[1], Oetting 등[2], Barin[6], Kim and Hofman 등 [7]이 제시한 비열과 엔탈피를 나타낸 것이다.

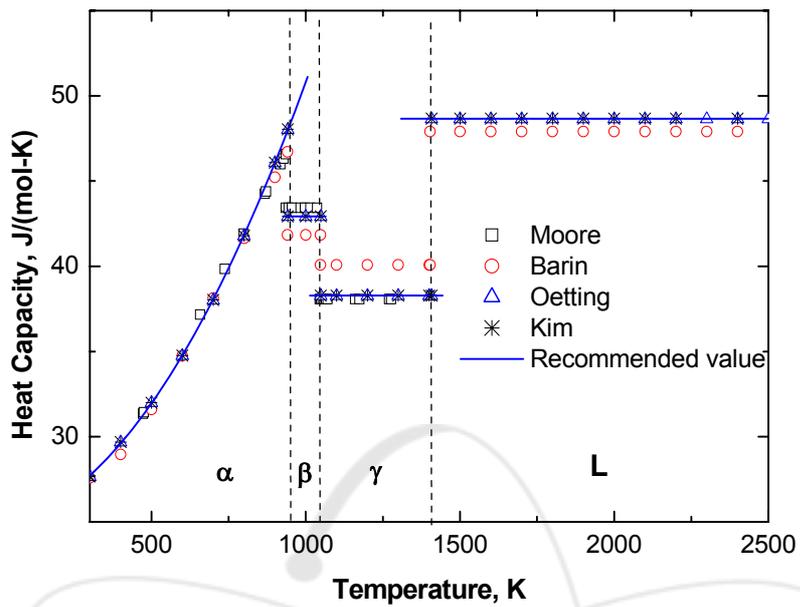


Fig. 3-1 Heat capacity of Uranium

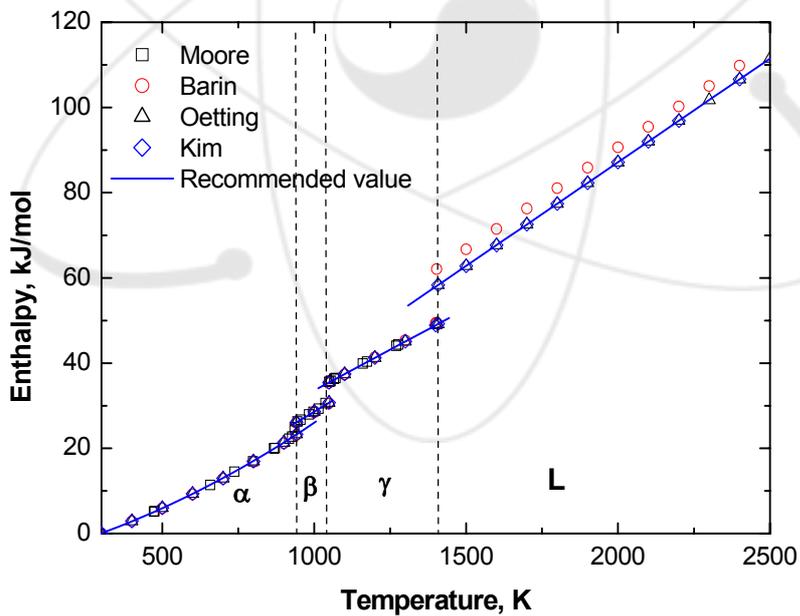


Fig. 3-2 Enthalpy of Uranium

### 3.2 Zirconium

Zr의 비열과 엔탈피 데이터는 Barin [6], Kim and Hofman[7], Hultgren 등[13], Murabayashi 등[14], Pankratz[15], Hofman 등[16], Chase[17]가 제시하였다.

본 연구에서는 Kim 과 Hofman이 제안한 비열과 엔탈피 모델을 추천한다. 그림 3-3 과 3-4는 이상의 데이터를 종합해서 나타낸 것이다.

$$C_p(\alpha\text{-Zr}) = 22.839 + 9.091 \times 10^{-3}T - 2.132 \times 10^{-4}T^2 \quad (298\text{-}1135 \text{ K})$$

$$C_p(\beta\text{-Zr}) = 12.885 + 9.976 \times 10^{-3}T + 5.158 \times 10^{-6}T^2 \quad (1135\text{-}2125 \text{ K})$$

$$H - H_{298}(\alpha\text{-Zr}) = -7.341 + 2.340 \times 10^{-2}T + 4.160 \times 10^{-6}T^2 \quad (298\text{-}1135 \text{ K})$$

$$H - H_{293}(\beta\text{-Zr}) = 1.877 + 1.950 \times 10^{-2}T + 3.604 \times 10^{-6}T^2 \quad (1135\text{-}2125 \text{ K})$$

여기서  $C_p$ 는 J/mol-K, H는 J/mol의 단위를 갖는다.

### 3.3 Americium

Oetting[2] 등은 McWhan 등[21], Wade and Wolf[22], Stephens 등[23], Sari 등[24]의 자료들을 종합하여 상전이 온도를 제시하였으며, Kim and Hofman은 Oetting 등이 제시한 값을 추천하였다. 본 연구에서는 Oetting[2] 등의 자료를 이용하여 제시한 Kim and Hofman[7]의 모델을 추천한다. 그림 3-5, 3-6은 Oetting 등이 제시한 비열과 엔탈피를 나타낸 것이다.

$$C_p(\alpha\text{-Am}) = 22.150 + 1.206 \times 10^{-2}T + 1.138 \times 10^{-6}T^2, \quad (298\text{-}923 \text{ K})$$

$$C_p(\beta\text{-Am}) = 21.746 + 8.206 \times 10^{-3}T + 3.093 \times 10^{-6}T^2, \quad (923\text{-}1350 \text{ K})$$

$$C_p(\nu\text{-Am}) = 39.748, \quad (1350 \leq T \leq 1449 \text{ K})$$

$$C_p(L\text{-Am}) = 41.840, \quad (1449 \text{ K} \leq T)$$

$$H - H_{298}(\alpha\text{-Am}) = -7.079 + 2.175 \times 10^{-2}T + 6.733 \times 10^{-6}T^2, \quad (298\text{-}923 \text{ K})$$

$$H - H_{298}(\beta\text{-Am}) = -3.416 + 1.781 \times 10^{-2}T + 7.608 \times 10^{-6}T^2, \quad (923\text{-}1350 \text{ K})$$

$$H - H_{298}(\nu\text{-Am}) = -13.004 + 3.932 \times 10^{-2}T + 1.525 \times 10^{-7}T^2, \quad (1350\text{-}1449 \text{ K})$$

$$H - H_{298}(L\text{-Am}) = -1.941 + 4.184 \times 10^{-2}T, \quad (1449 \text{ K} \leq T)$$

여기서  $C_p$ , H의 단위는 J/mol-K, H는 J/mol, T는 K로 주어진다.

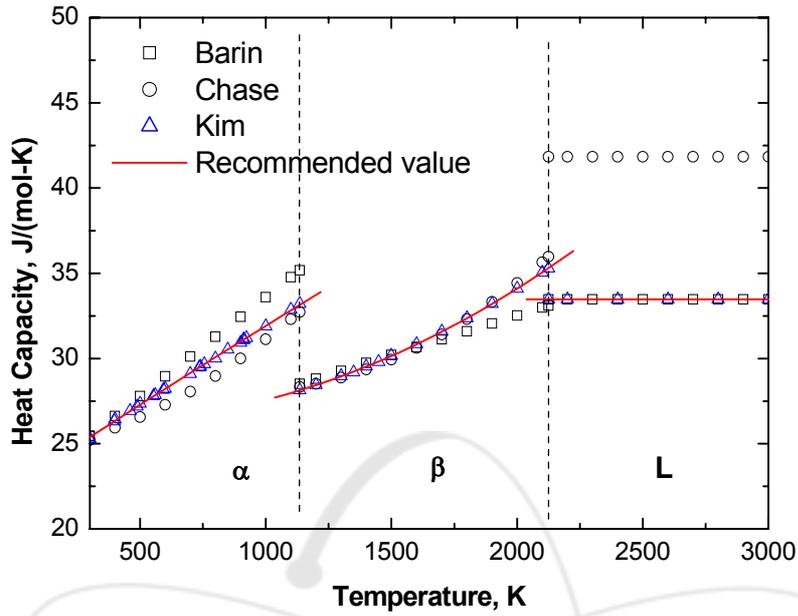


Fig. 3-3 Heat capacity of Zr

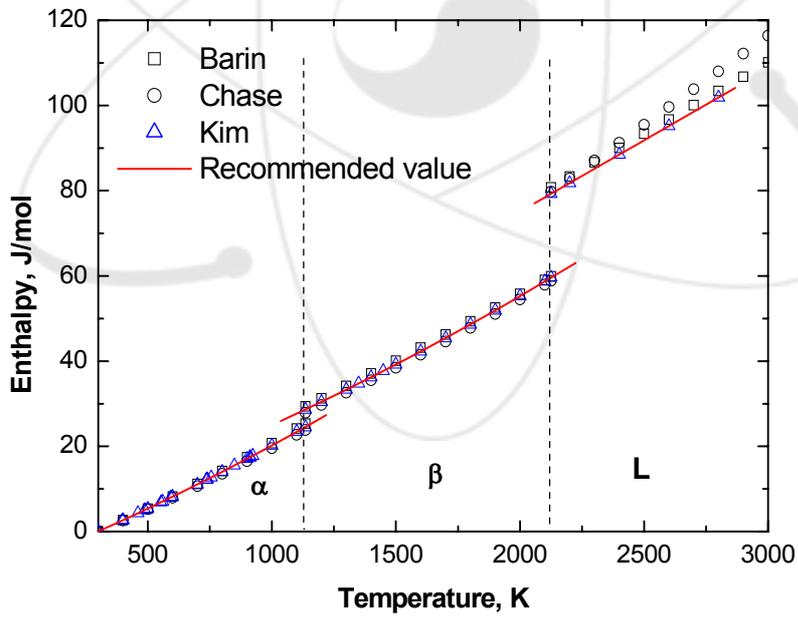


Fig. 3-4 Enthalpy of Zr

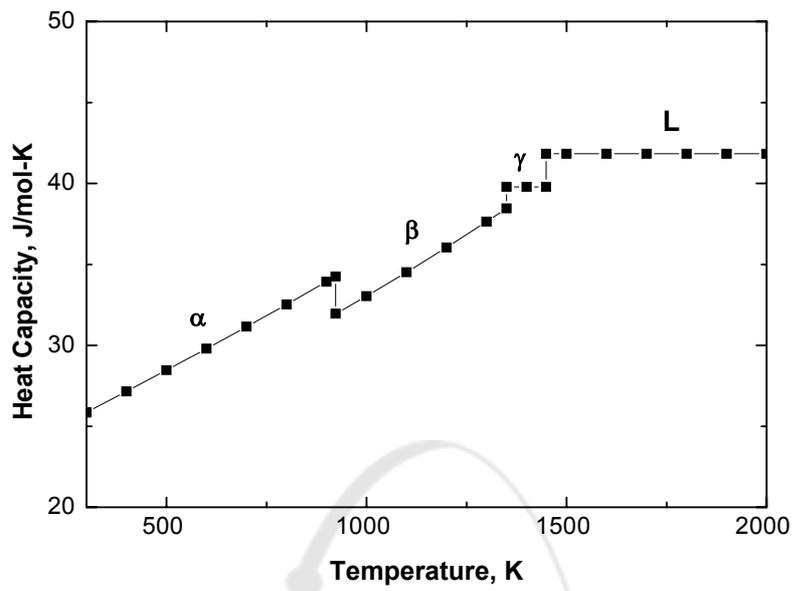


Fig. 3-5 Heat capacity of Americium

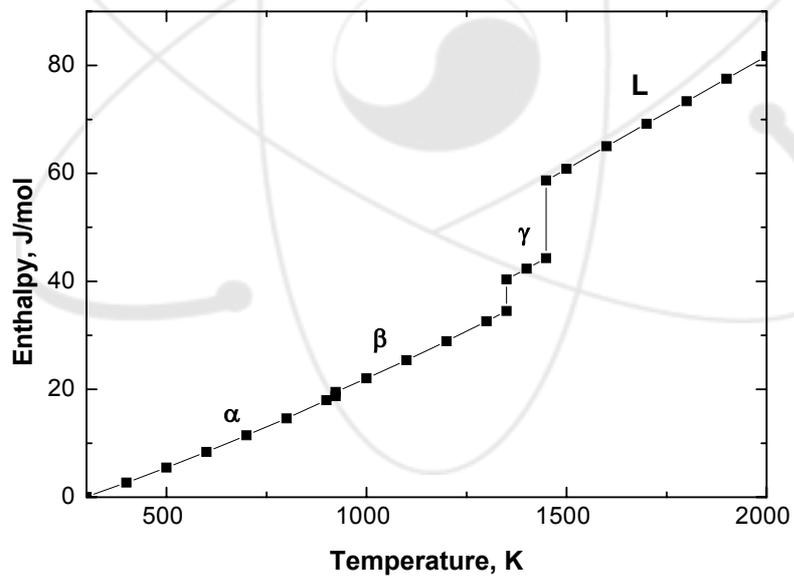


Fig. 3-6 Enthalpy capacity of Americium

### 3-4. Neptunium

Oetting[2] 등은 Zachariasen[25], Lee 등[26], Wittenberg 등[27]의 자료들을 종합하여 상전이 온도를 제시하였다. 본 연구에서는 Np의 상전이 온도는 Oetting[2]과 Kim and Hofman[7]이 제안한 값을 본 연구에서도 추천한다. 그림 3-7, 3-8은 Np의 비열과 엔탈피를 나타낸 것이다.

$$\begin{aligned}
 C_p(\alpha\text{-Np}) &= -4.054 + 8.255 \times 10^{-2}T + 8.058 \times 10^5 T^{-2} && (298\text{-}553 \text{ K}), \\
 C_p(\beta\text{-Np}) &= 39.330 && (553\text{-}849 \text{ K}), \\
 C_p(\gamma\text{-Np}) &= 36.401 && (849\text{-}912 \text{ K}), \\
 C_p(L\text{-Np}) &= 45.396 && (912 \text{ K} \leq T) \\
 \\
 H\text{-}H_{298}(\alpha\text{-Np}) &= -5.81 + 1.06 \times 10^{-2}T + 2.97 \times 10^{-5}T^2 && (298\text{-}553 \text{ K}), \\
 H\text{-}H_{298}(\beta\text{-Np}) &= -6.99 + 3.94 \times 10^{-2}T - 1.74 \times 10^{-8}T^2 && (553\text{-}849 \text{ K}), \\
 H\text{-}H_{298}(\gamma\text{-Np}) &= 1.09 + 3.57 \times 10^{-2}T + 3.89 \times 10^{-7}T^2 && (849\text{-}912 \text{ K}), \\
 H\text{-}H_{298}(L\text{-Np}) &= -2.234 + 4.540 \times 10^{-2} T && (912 \text{ K} \leq T),
 \end{aligned}$$

여기서  $C_p$ 는 J/mol-K, H는 J/mol, T는 K로 주어진다.

### 3-5. Plutonium

Pu의 비열과 관한 연구는 Oetting 등[2, 30], Hofman 등[6], Kim and Hofman[7], Hultgren 등[13], Pankratz[15], Rolon[31]이 연구를 수행하였다. Pu의 비열에 관해서는 Oetting 등이 1983년에 제시한 모델을 추천한다. 그림 3-9, 10는 Oetting, Barin 등이 제시한 Pu의 비열과 엔탈피를 나타낸 것이다. 그림 3-12, 13은 Zr, Pu, Am, Np and U의 비열과 엔탈피를 나타낸 것이다.

$$\begin{aligned}
 C_p(\alpha\text{-Pu}) &= 18.126 + 0.0448T && (298\text{-}397.6 \text{ K}), \\
 C_p(\beta\text{-Pu}) &= 27.416 + 0.0131T && (397.6\text{-}487.9 \text{ K}), \\
 C_p(\gamma\text{-Pu}) &= 22.023 + 0.0029T && (487.9\text{-}593.1 \text{ K}), \\
 C_p(\delta\text{-Pu}) &= 28.478 + 0.0108T && (593.1\text{-}736.0 \text{ K}), \\
 C_p(\delta'\text{-Pu}) &= 35.56 && (736.0\text{-}755.7 \text{ K}), \\
 C_p(\epsilon\text{-Pu}) &= 33.72 && (755.7\text{-}913 \text{ K}), \\
 C_p(l\text{-Pu}) &= 42.248 && (913\text{-}1000 \text{ K}),
 \end{aligned}$$

여기서 비열은 J/mol-K의 단위를 갖는다.

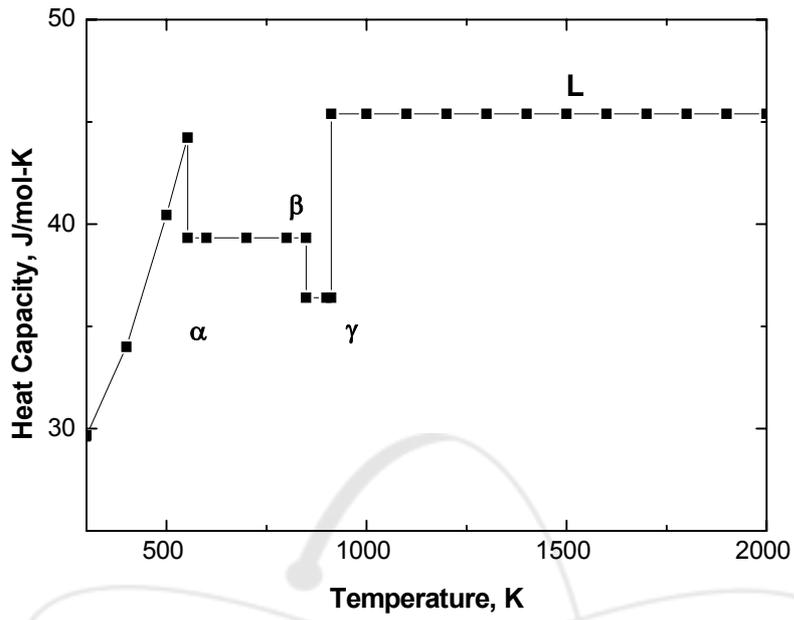


Fig. 3-7 Heat Capacity of Neptunium

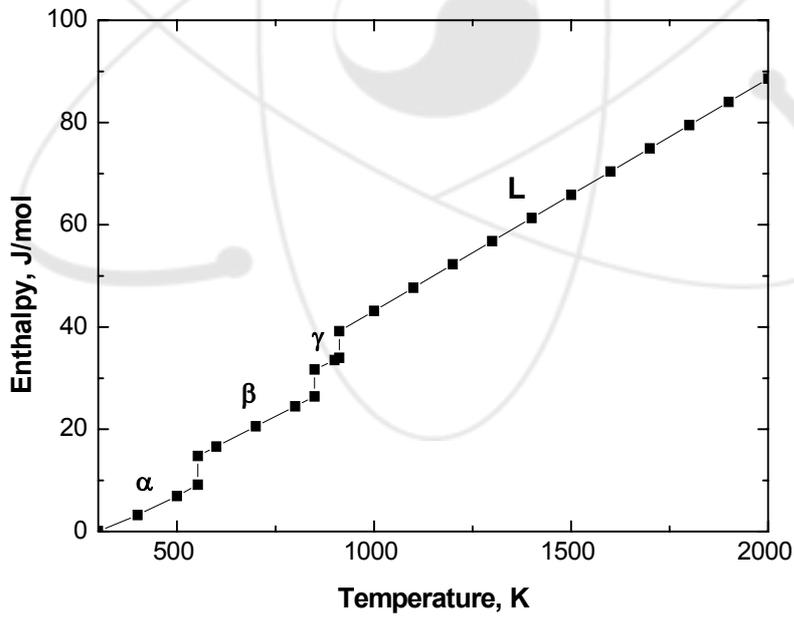


Fig. 3-8 Enthalpy of Neptunium

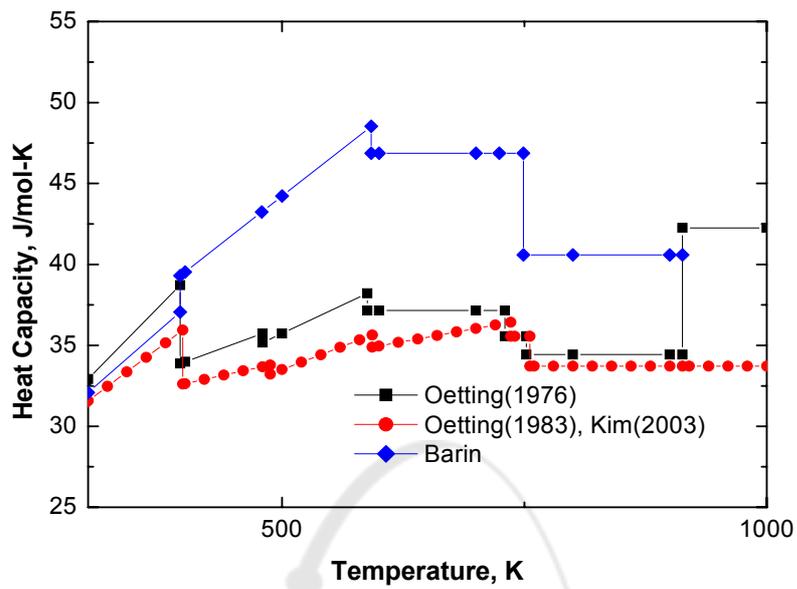


Fig. 3-9 Heat capacity of Pu obtained by Oetting et al. and Barin

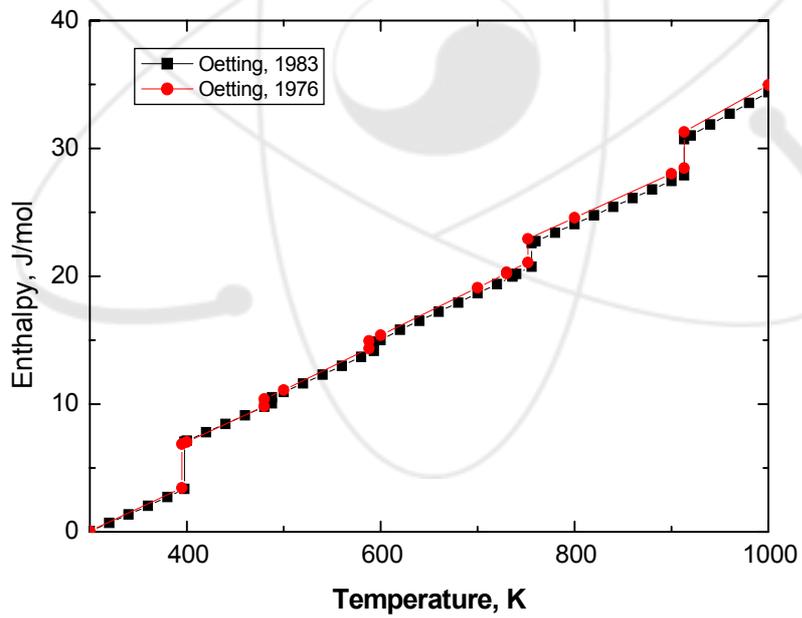


Fig. 3-10 Enthalpy of Pu by Oetting

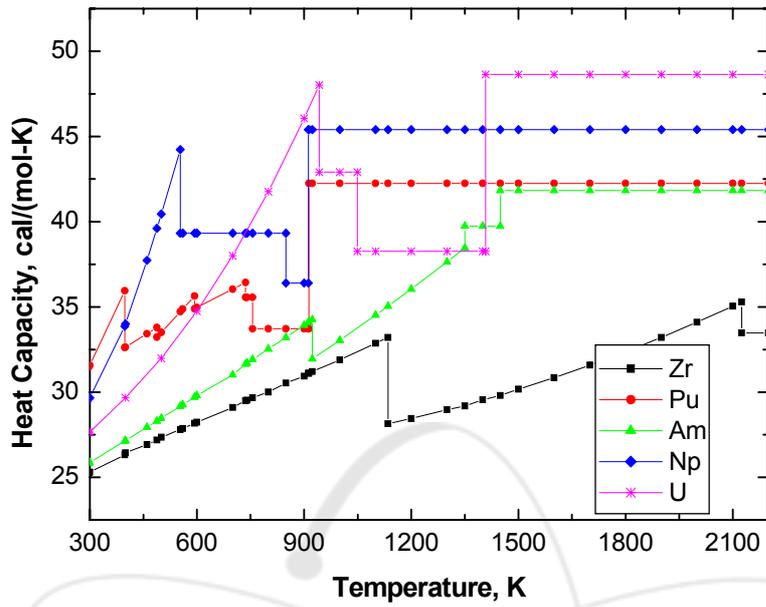


Fig. 3-11 Heat capacity of Zr, Pu, Am, Np and U

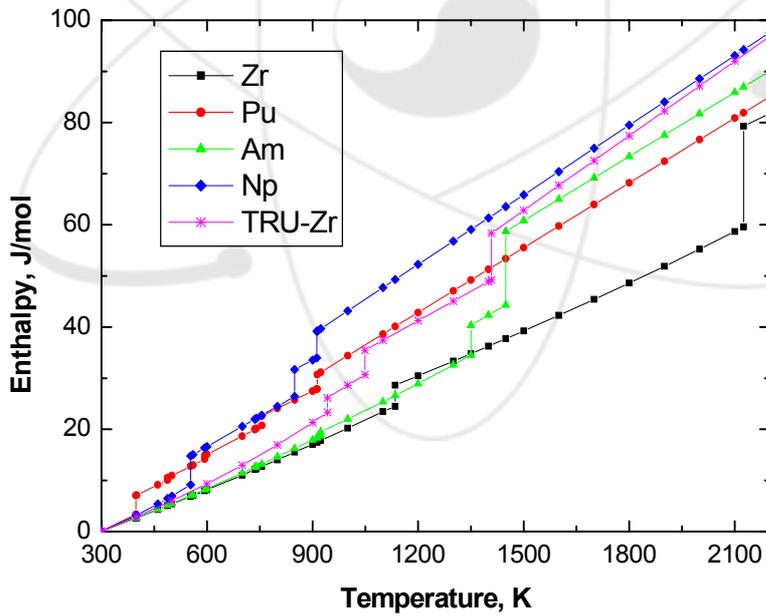


Fig. 3-12 Enthalpy of Zr, Pu, Am, Np and U

### 3-6. Thorium

Th의 비열에 관해서는 Oetting 등[2], Barin[6], Jaeger 등[36], Mit'kin 등[37], Wallace 등[38], Levinson 등[39], Nakamura 등[40]이 데이터를 제시하였다. 본 연구에서는 Oetting 등이 제시한 데이터를 이용하여 다음과 같이 추천한다. 그림 3-13, 14는 Oetting 등[2], Barin[6] 및 Nakamura 등[40]의 자료를 나타낸 것이다.

$$\begin{aligned} C_p(\alpha\text{-Th}) &= 25.049 + 8.13 \times 10^{-3} T && (298\text{-}1633 \text{ K}), \\ C_p(\beta\text{-Pu}) &= 15.691 + 12.0 \times 10^{-3} T && (1633\text{-}2028 \text{ K}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H(\alpha\text{-Th}) &= -7.8647 + 25.14 \times 10^{-3} T + 4.0396 \times 10^{-6} T^2 && (298\text{-}1633 \text{ K}), \\ H(\beta\text{-Th}) &= 5.9977 + 15.67 \times 10^{-3} T + 5.9888 \times 10^{-6} T^2 && (1633\text{-}2028 \text{ K}), \end{aligned}$$

### 3.7 Aluminium, Molybdenum, Silicon

많은 합금 대상 원소 중 가장 널리 이용되고 있는 Al, Mo, Si의 비열에 본 연구에서는 Barin의 데이터를 이용하여 비열과 엔탈피를 다음과 같이 제안한다. 그림 15, 16는 Al, Mo 및 Si의 비열과 엔탈피는 Barin[6] 및 JANAF 열물성 표[17]의 자료를 나타낸 것이다.

#### 1. Aluminum

$$\begin{aligned} C_p &= 20.669 + 12.385 \times 10^{-3} T && (298\text{-}932 \text{ K}) \\ H &= -6.709 + 0.0207T + 6.197 \times 10^{-6} T^2 && (298\text{-}932 \text{ K}) \end{aligned}$$

#### 2. Molibdenum

$$\begin{aligned} C_p &= 21.715 + 6.937 \times 10^{-3} T && (298\text{-}2890 \text{ K}) \\ H &= -6.781 + 0.0217T + 3.469 \times 10^{-6} T^2 && (298\text{-}2890 \text{ K}) \end{aligned}$$

#### 3. Silicon

$$\begin{aligned} C_p &= 22.824 + 3.858 \times 10^{-3} T - 3.540 \times 10^{-5} T^2 && (298\text{-}1685 \text{ K}) \\ H &= -6.781 + 0.0217T + 3.469 \times 10^{-6} T^2 && (298\text{-}1685 \text{ K}) \end{aligned}$$

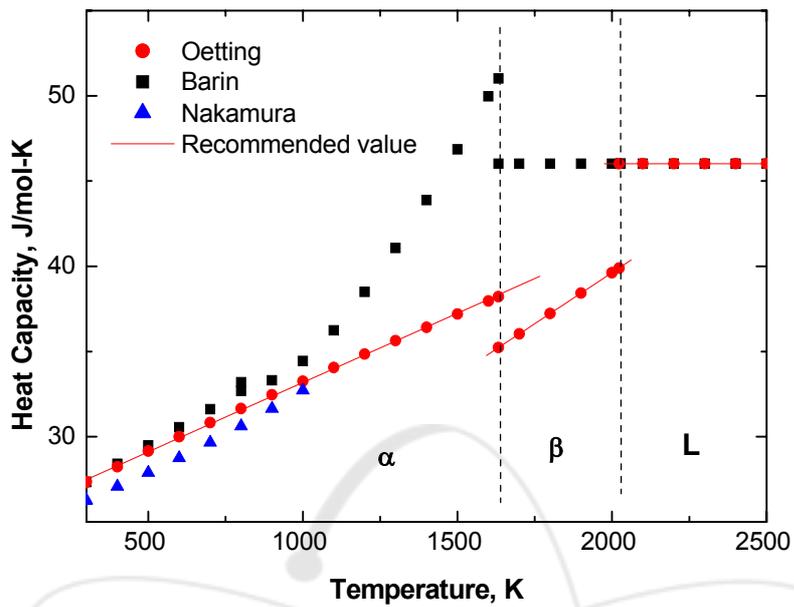


Fig. 3-13 Heat capacity of Thorium.

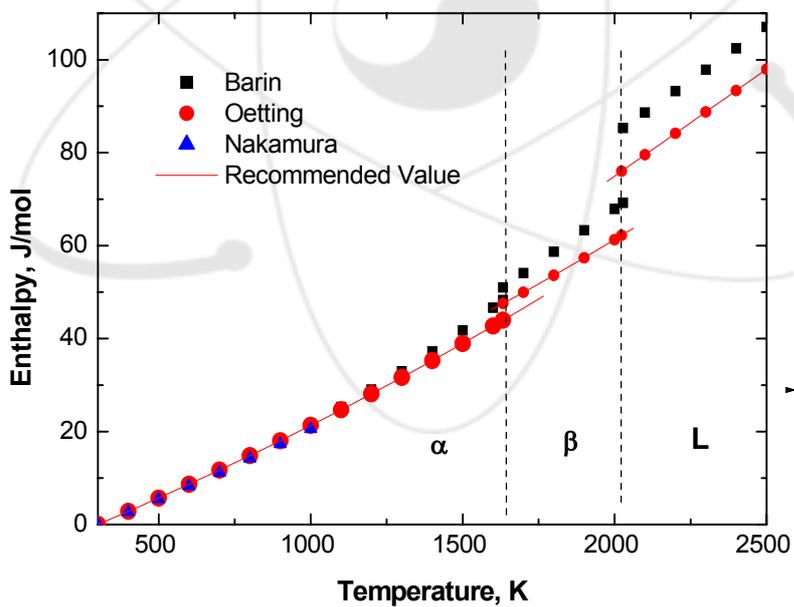


Fig. 3-14 Enthalpy of Thorium.

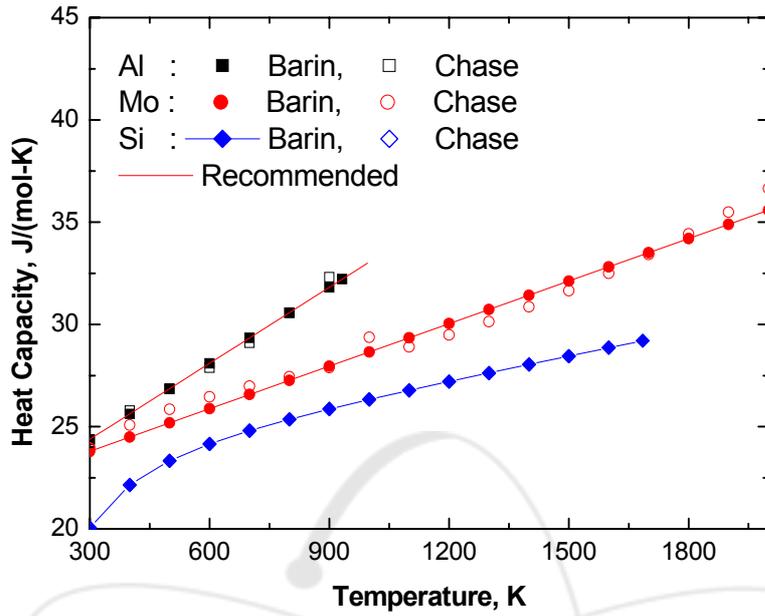


Fig. 3-15 Heat capacity of Al, Mo, and Si

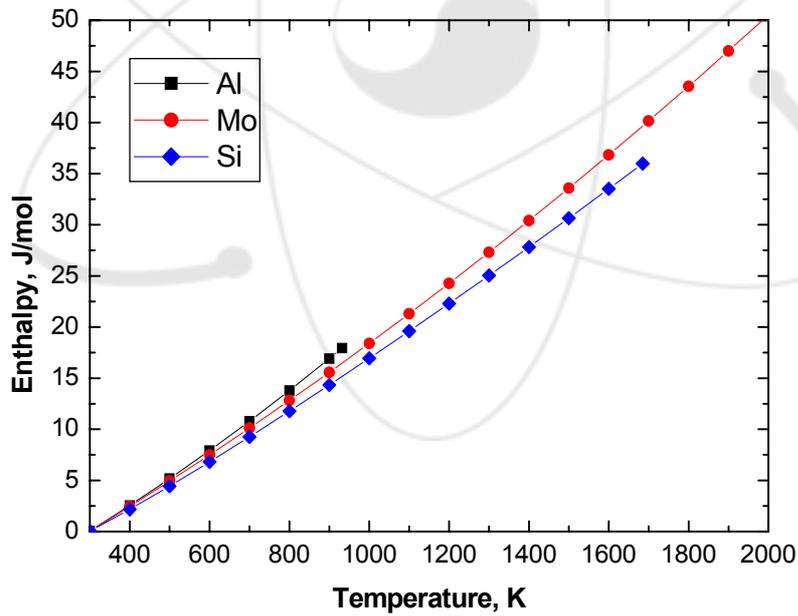


Fig. 3-16 Enthalpy of Al, Mo, and Si

## 4. 합금 및 화합물의 비열 특성

### 4.1 Additivity law

합금 및 화합물의 비열 특성은 Kopp-Neumann 법칙으로 알려져 있는 Additivity 법칙으로 계산 할 수 있다. Kopp-Neumann 법칙은 Dulong-Petit 법칙을 확장해서 Neumann과 Kopp가 수식화 한 것이다. 합금이나 화합물 1 mole에 포함되어있는 성분 원소의 양에 각 성분원소의 비열을 곱하여 얻을 수 있다. 즉,  $A_xB_y$ 의 화합물이나 합금의 비열은 Kopp-Neumann 법칙을 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_p(A_xB_y) = xC_p(A) + yC_p(B)$$

여기서  $C_p(A_xB_y)$ ,  $C_p(A)$ ,  $C_p(B)$ 는  $A_xB_y$ , A, B의 비열을 나타내며,  $x$ ,  $y$ 는 각각 A, B의 원자 분율을 나타낸다.

표 4-1은 JANAF 열물성 표[17]과 Barin[6]의 자료를 이용하여 합금의 비열을 나타낸 것이다. 표에 의하면 실험 값과 계산 값이 잘 일치하는 것으로 나타났다. 이는 격자진동이 비열에 미치는 영향이 큰 경우와 Debye 온도보다 높은 영역에서 잘 일치한다.

Kim and Hofmann[7]은 Zr-Pu-Am-Np 합금의 비열과 엔탈피를 Kopp-Neumann 법칙을 이용하여 계산하였다. 다성분 합금의 비열은 Kopp-Neumann 법칙을 이용하여 합금 중에 포함되어있는 원소의 원자분율(at%)과 원소의 곱의 합으로 나타낼 수 있다. 즉,

$$C_p = \sum_i^n a_i C_{p,i}$$

여기서  $a_i$ 는 원자분율(atomic fraction)  $C_{p,i}$ 는  $i$ 번째 원소의 비열을 나타낸다.

본 연구에서는 합금원소로서 Si, Zr, Mo, Al이 함유된 우라늄 합금 또는 화합물의 비열에 대해 조사하였다.

금속 합금연료에 대한 열물성 자료는 종합 분석하여 가장 적합한 데이터를 제안 할 정도로 충분하지 않다. 특히 ANL에서 고려하고 있는 Zr-Pu-Am-Np 합금의 열물성 실험데이터는 전혀 없다.

Table 4-1 The experimental heat capacity  $C_p$  of elements A and B and compounds  $A_xB_y$ , and the results of the Kopp-Neumann rule,  $x C_p(A) + y C_p(B)$

Compound $A_xB_y$	T(K)	Heat capacity $C_p$ (J/mol-K)			
		A	B	$x A + y B$	$A_xB_y(\text{exp})$
$\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}$	100	16.0	19.5	16.7	16.7
$\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}$	298	24.4	25.4	24.6	24.7
$\text{MgZn}_2$	298	24.9	25.4	75.6	74.6
AlSb	298	24.3	25.2	49.6	46.4
AlSb	900	33.1	30.9	64.0	52.2
$\text{Mg}_2\text{Si}$	298	24.9	20.0	69.8	67.9
$\text{Mg}_2\text{Si}$	900	31.9	25.9	89.7	85.7
$\text{B}_4\text{Mg}$	298	11.3	25.4	70.5	70.3
$\text{B}_4\text{Mg}$	900	24.2	31.9	128.9	111.0
$\text{TiB}_2$	100	14.3	1.1	16.5	7.5
$\text{TiB}_2$	298	25.2	11.3	47.9	44.3
$\text{TiB}_2$	1000	32.1	25.0	82.0	76.9
WC	298	24.3	6.1 <sup>a</sup>	30.4	35.4
WC	1000	27.6	21.6 <sup>a</sup>	49.2	50.1
$\text{Fe}_3\text{C}$	298	25.0	8.5 <sup>b</sup>	83.4	105.9
$\text{Fe}_3\text{C}$	1000	54.4	21.6 <sup>b</sup>	184.9	119.7
$\text{Al}_2\text{SiO}_5^{\text{d}}$	298	79.0	44.6	123.6	122.2
$\text{Al}_2\text{SiO}_5^{\text{d}}$	1800	135.1	73.8	208.9	220.0

## 4.2 U-Al,

U과 Al은 다음과 같이 금속간 화합물을 이루며 Kopp-Neumann 법칙에 따라 비열을 계산 할 수 있다. 그림 3-17은  $UAl_2$ ,  $UAl_3$ ,  $UAl_4$ 의 온도에 따른 비열을 나타낸 것이다.

$$\begin{aligned}U + xAl &= UAl_x \\C_p(UAl_2) &= C_p(U) + 2 \times C_p(Al) \\C_p(UAl_3) &= C_p(U) + 3 \times C_p(Al) \\C_p(UAl_4) &= C_p(U) + 4 \times C_p(Al)\end{aligned}$$

위 식으로 계산한 비열 값을 이용하여 다음과 같은 모델 식을 제시 할 수 있다.

$$\begin{aligned}C_p(UAl_2) &= 66.305 + 0.0270T + 2.358 \times 10^{-5} \pm 0.0536 && (298-942 \text{ K}) \\C_p(UAl_3) &= 86.974 + 0.0397T + 2.358 \times 10^{-5} \pm 0.0536 && (298-942 \text{ K}) \\C_p(UAl_4) &= 107.64 + 0.0517T + 2.358 \times 10^{-5} \pm 0.0536 && (298-942 \text{ K})\end{aligned}$$

## 4.3 U-Si Alloy

U-Si는  $U_3Si$ ,  $USi_2$ ,  $USi_3$ 의 금속간 화합물을 이룬다. U-Si의 금속간 화합물의 비열에 대한 자료는 Barin[6]과 Touloukian 등[41]이 발표한 바 있다. Barin은 298-573 K의 온도범위에서  $U_3Si$ ,  $USi_2$ ,  $USi_3$ 의 비열을 각각 118.86, 84, 100.8 J/mol K로 발표하였다. 그러나 Barin이 제시한 값이나 Touloukian이 제시한 값의 정확성 여부를 파악하기가 어렵다. 본 연구에서는 Kopp-Neumann 법칙을 이용하여  $U_3Si$ ,  $USi_2$ ,  $USi_3$ 의 비열을 다음과 같이 제시한다.

$$\begin{aligned}C_p(U_3Si) &= 53.503 + 0.0498T - 7.140 \times 10^{-7}T^2 \pm 0.536 && (298-942 \text{ K}) \\C_p(USi_2) &= 67.732 + 0.0738T - 1.301 \times 10^{-5}T^2 \pm 0.778 && (298-942 \text{ K}) \\C_p(USi_3) &= 89.365 + 0.0296T + 5.934 \times 10^{-5}T^2 \pm 0.400 && (298-942 \text{ K})\end{aligned}$$

그림 3-18는 Barin, Touloukian 등, Kopp-Neumann 법칙에 의한 계산 값 및 U와 Si의 비열을 나타낸 것이다. 계산 값과 Barin, Touloukian 등이 제시한 값과는 큰 차이를 보이지 않는 것으로 생각된다.

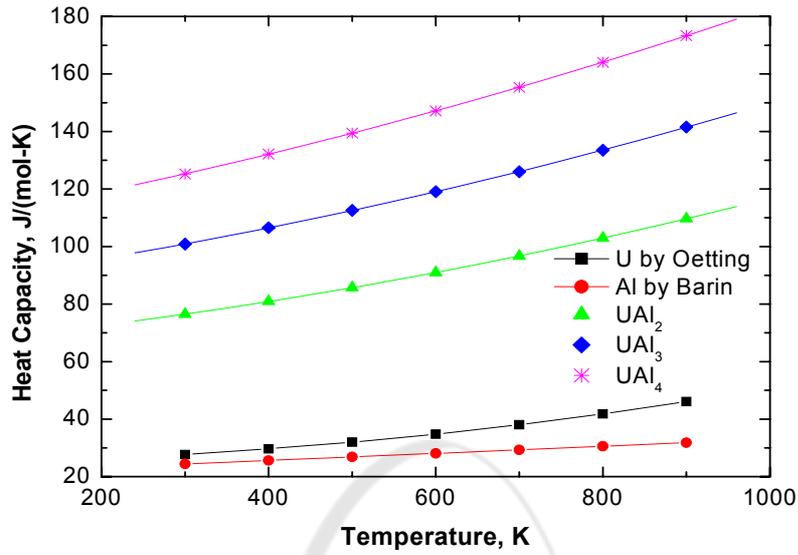


Fig. 3-17 Heat capacity of U-Al calculated using the Kopp-Neumann law with U and Al for the purpose of comparison

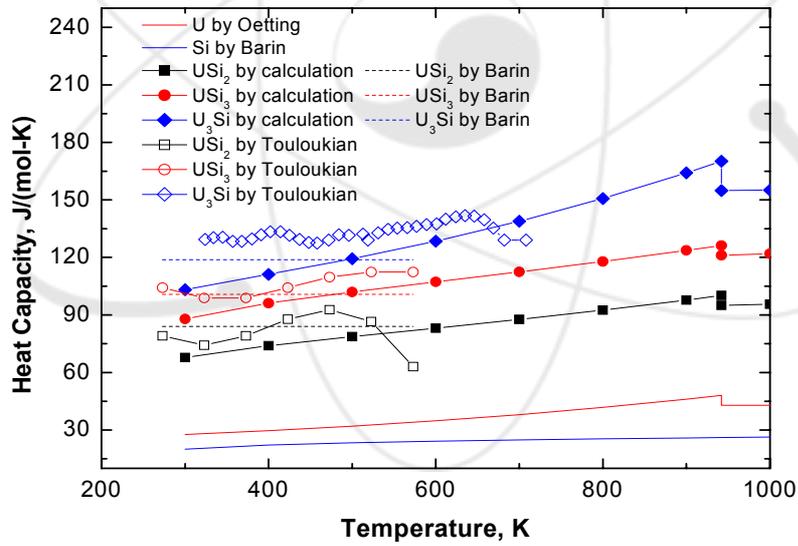


Fig. 3-18 Heat capacity of U-Si inter-metallic compounds

#### 4.4 U-Mo alloy

U-Mo는 U-Al과는 달리 합금을 형성한다. U-Mo의 비열에 대한 자료는 Matsui 등 [42]과 Parida 등[43]이 발표한 바 있으나 Mo의 제한된 농도에 국한한다. Oetting[2]의 우라늄에 대한 비열과 Barin이 제시한 Mo의 비열을 Kopp-Neumann 법칙에 적용하여 비열의 온도함수 및 U에 첨가된 원소의 농도함수로 다음과 같이 제안한다. 그림 3-19, 3-20은 U, Mo의 비열과 Matsui 등이 발표한  $U_{0.8}Mo_{0.2}$ , Parida 등이 발표한  $U_{0.823}Mo_{0.177}$ 의 비열, Kopp-Neumann 법칙을 이용하여 계산한 U-Mo의 비열을 같이 나타냈다.

$$C_p(U-10Mo) = 24.634 + 0.0026T + 2.133 \times 10^{-5}T^2 \pm 0.047 \quad (298-942 \text{ K})$$

$$C_p(U-20Mo) = 24.309 + 0.0031T + 1.896 \times 10^{-5}T^2 \pm 0.041 \quad (298-942 \text{ K})$$

$$C_p(U-30Mo) = 23.984 + 0.0036T + 1.659 \times 10^{-5}T^2 \pm 0.036 \quad (298-942 \text{ K})$$

다음은 Mo의 농도에 따른 각 온도에서의 비열을 나타낸 것이다.

$$C_p(300 \text{ K}) = 27.700 - 0.0391 Mo \pm 3.237 \times 10^{-6} \quad (298-942 \text{ K})$$

$$C_p(500 \text{ K}) = 31.997 - 0.0681 Mo \pm 3.237 \times 10^{-6} \quad (298-942 \text{ K})$$

$$C_p(900 \text{ K}) = 46.081 - 0.1812 Mo \pm 2.928 \times 10^{-6} \quad (298-942 \text{ K})$$

#### 4.5 U-Zr alloy

U-Zr 합금의 비열에 관한 연구는 Fedorov and Simirnov[44], Takahashi 등[45]과 Matsui 등[42]이 수행하였다. Fedorov and Simirnov의 데이터는 Takahashi 등과 Matsui 등에 의해 너무 높아 배제되었다. U-Zr의 비열을 좀 더 정확히 예측할 수 있는 모델을 제시하기 위해서는 많은 실험 자료들이 필요하겠지만 지금까지 발표된 자료를 토대로 본 연구에서는 Takahashi의 결과를 이용하여 온도 ( $300 \leq T \leq 850 \text{ K}$ ) 및 Zr의 농도에 따른 비열변화에 관한 모델을 다음과 같이 추천한다. 그림 3-21, 3-22는 Takahashirk 측정된 결과와 additivity 법칙으로 계산한 결과를 같이 나타낸 것이다.

$$C_p(U-14Zr) = 25.588 - 4.41 \times 10^{-3}T + 2.460 \times 10^{-5}T^2 \pm 0.1079 \quad (298-942 \text{ K})$$

$$C_p(U-35Zr) = 25.899 - 8.65 \times 10^{-3}T + 2.749 \times 10^{-5}T^2 \pm 0.2664 \quad (298-942 \text{ K})$$

$$C_p(\text{U-72Zr}) = 25.945 - 8.58 \times 10^{-3}T + 2.556 \times 10^{-5}T^2 \pm 0.4310 \quad (298-942 \text{ K})$$

$$C_p(\text{U-91Zr}) = 24.828 - 1.89 \times 10^{-3}T + 1.570 \times 10^{-5}T^2 \pm 0.3934 \quad (298-942 \text{ K})$$

$$C_p(300 \text{ K}) = 26.246 - 0.0122 T \pm 0.2806 \quad (298-942 \text{ K})$$

$$C_p(500 \text{ K}) = 29.722 - 0.0221 T \pm 0.2300 \quad (298-942 \text{ K})$$

$$C_p(700 \text{ K}) = 34.732 - 0.0374 T \pm 0.5026 \quad (298-942 \text{ K})$$

$$C_p(800 \text{ K}) = 38.517 - 0.0503 T \pm 0.7087 \quad (298-942 \text{ K})$$

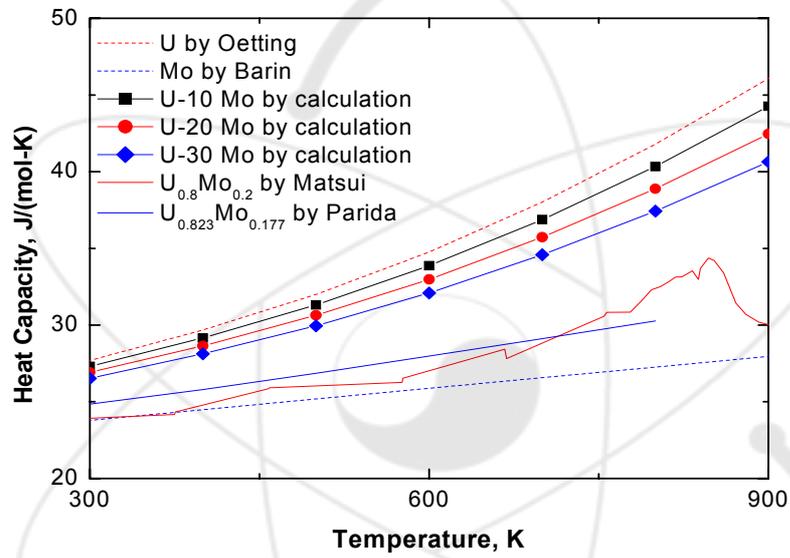


Fig. 3-19 Heat capacity of U-Mo alloy reported by Matsui et al. ( $\text{U}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ ), by Parida et al ( $\text{U}_{0.823}\text{Mo}_{0.177}$ ), and by calculation

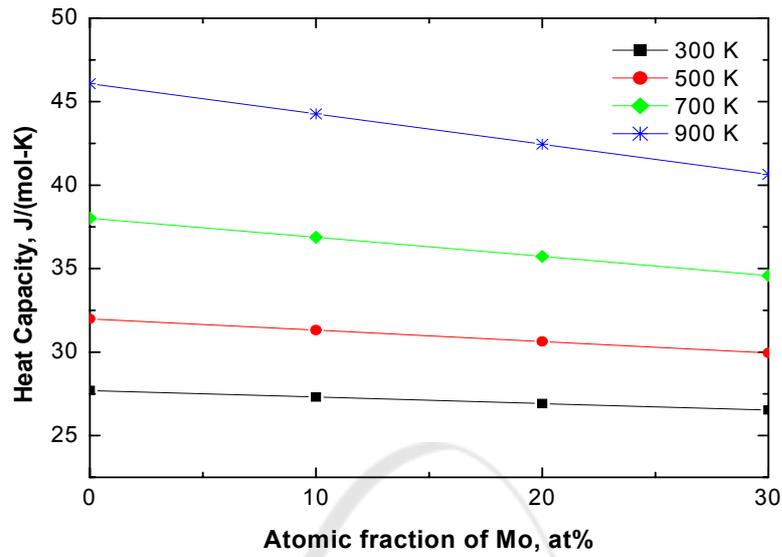


Fig. 3-20 Heat capacity of U-Mo calculated using the Kopp-Neumann law as a function of Mo content

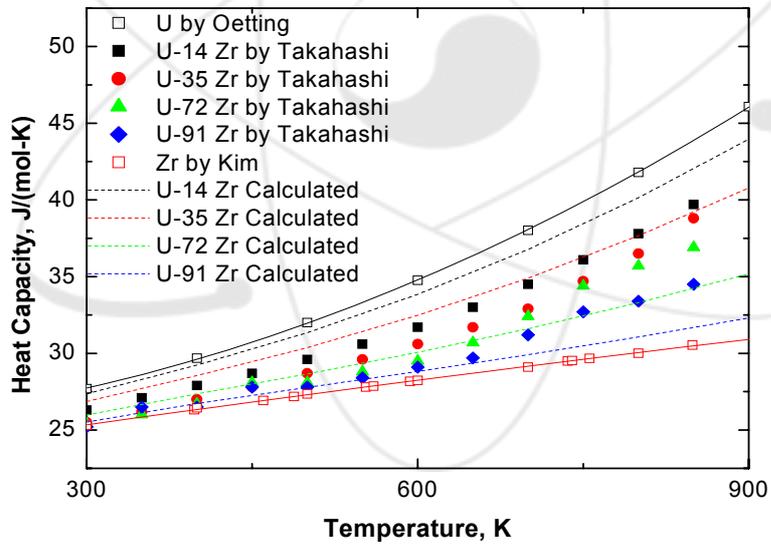


Fig. 3-21 Heat capacity of U-Zr measured by Takahashi with the results calculated using Kopp-Neumann law

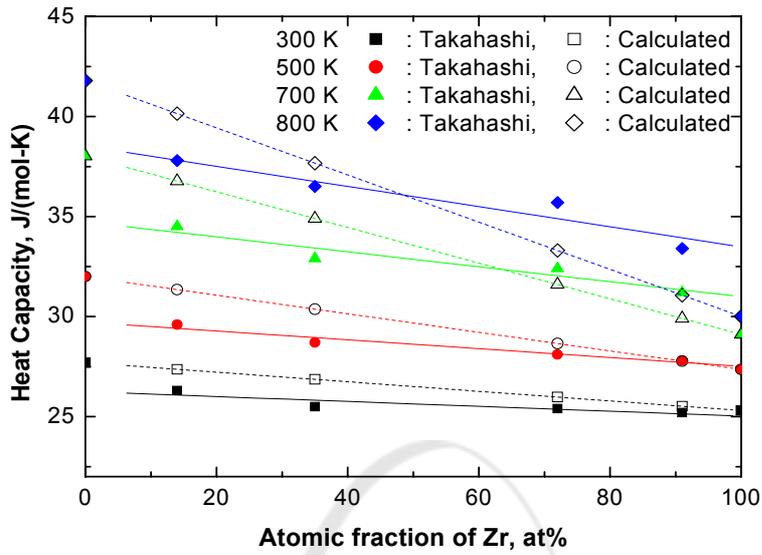


Fig. 3-22 Heat capacity of U-Zr as a function of atomic fraction of Zr measured by Takahashi with the results calculated using additivity law

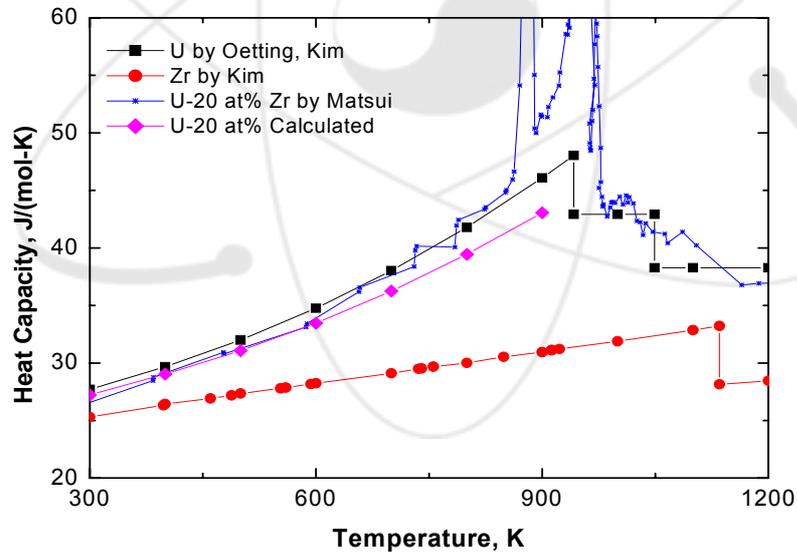


Fig. 3-23 Heat capacity of U-Zr measured by Matsui with the results calculated using Kopp-Neumann law

## 5. 결 론

본 연구에서는 주요 원소, 금속우라늄, 우라늄 합금 및 화합물의 비열에 관해 지금까지 발표된 자료를 종합 분석하여 핵연료 종류별 비열을 나타내는 모델을 제시하였다. 자료가 충분하지는 않지만 어느 정도 타당한 모델을 제시하였다. 특히 합금과 화합물의 경우는 자료가 전혀 없는 경우도 있었으나 additivity 법칙을 이용하여 모델을 제시하였다. 본 연구에서 제시한 열물성 모델은 핵연료 설계 및 성능 해석에 도움이 될 것으로 생각된다.



## 참고문헌

1. Moore and Kelley (1947) J. Am. Chem. Soc 69 (1947) 2105
2. F.L. Oetting, The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds, Part 1, The Actinide Elements, IAEA, 1976
3. Ginnings, D.C., Corruccini, R.J., J. Res. Natl. Bur. Stand. 39(1947)309.
4. North, J, M., UKAEA Research Group, Harwell, Atomic Energy Research Establishment, Rep. M/R 1016, (1956).
5. Savage, H., Seibel, R. D., Argonne National Lab. Rep. ANL-6702 (1963).
6. I. Barin, Thermochemical Data of Inorganic Substance, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, N.Y. (1973)
7. Kim and Hofman, ANL-AAA-068, Argonne National Laboratory, 2003
8. C.W. Dempsy, J.E. Gordon, and R.H. Romer, Phys. Rev. Let. 11(1963)547
9. H.E. Flotow and D. W. Osborne, Phys. Rev. 151(1966)151
10. J.C. Ho and N.E. Phillips, Phys. Rev. Let. 17(1966)694
11. J.E. Gordon, H. Montgomery, R.J. Noer, G.R. Pickett, R. Tobon, Phys. Rev. 152(1966)432
12. J. Crangle and J. Temporal, J. Phys. F: Metal Phys. 3(1973)1097
13. Hultgren et al. Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, American Society of Metals, Metals Park, Ohio (1973)
14. Murabayashi, S. Tanaka, Y. Takahashi, J. Nucl. Sci. Tech., 121(1975)661
15. Pankratz, Thermodynamic Properties of Elements and Oxides, US Bureau of Mines, Bulletin 672, Washington D.C. (1982).
16. G.L. Hofman, L. Leibowitz, J.M. Kramer et al. Metallic Fuels Handbook Argonne National Laboratory (1985).
17. M.W. Chase, Journal of Physics and Chemistry Reference Data, NIST -JANAF Thermochemical Tables, 4th edition, National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg, Maryland (19n).
18. J.L. Scott : AEC report ORNL-2328, 1957
19. A. Cezairliyan, and F. Righini. J. Res. Nat. Bur. Stand. 78A. 509 (1974).
20. O. Kubaschewski, C.B. Alcock and P.I. Spencer, Materials Thermochemistry, 6th edition, Pergamon Press (1993).
21. D.B. McWhan. B.B. Cunningham. J.C. Wallmann, J. Inorg. Nucl. Chem. 24 (1962)1025
22. W.Z. Wade and T. Wolf, J. Inorg. Nucl. Chem. 29(1967)2577.
23. D.R. Stephens, H.D. Stromberg, D.M. Lilley. J. Phys. Chem. Solids

- 29(1968)815.
24. C. Sari, W. Muller. U. Benedict. J. Nucl. Mater. 45(1972/73)73.
  25. W.H. Zachariasen, Acta Crystallogr. 5(1952a)19
  26. J.A. Lee, P.G. Mardon. J.H. Pearce. R.O.A. HALL, J. Phys. Chern. Solids 11(1959)177.
  27. L.J. Vittenberg. G.A. Vaughn, R. DeWitt, Plutonium 1970 (Proc. 4th Int. Conf. Plutonium and Other Actinides, Sama Fe, NM, 1970) 2, Metall. Soc and Am. inst. Min., Mer., Petrol. Eng, , Inc., New York, p.659.
  28. V.W. Eldred, G.C. Curtis, Natute (London) 179(1957)910.
  29. J.P. Evans, P.G. Mardon, J. Phys. Chern. Solids 10(1959)311.
  30. P.L. Oetting and R.O. Adams, Journal of Chemical Thermodynamics, 15, 537 (1983).
  31. E.E. Rolon and G.F. Gallegos, Journal of Thermal Analysis, 21(1981)159.
  32. P. Chiotti, K.J. Gill, Trans. Merall.. AIME 221(1961)573.
  33. G.H. Bannister, J.R. Thompson, J. Nucl. Mater. 12(1964)16.
  34. S. Takeuchi, T. Houma. T. Satow, T. Hirei, Trans. Jap. Inst. Met. 7(1966)59.
  35. M.H. Rand, At. Enetgy Rev.. Special Issue 5(1975)7.
  36. F.M. Jaeger, W.A. Veenstra, Proc. Acad. Sci., Amsterdam, 37(1934)327.
  37. E.A. Mit'kina, At. Ehnerg. 7(1959)163.
  38. D.C. Wallace, Phys. Rev. 120(1960)84.
  39. L.S. Levinson, J. Chern. Phys. 40(1964)3584
  40. J. Nakamura, Y. Takahashi, S. Izumi and M. Kanno, J. Nucl. Mater.,88 (1980) 64
  41. Y.S. Touloukian, R.K.Kirby, R.E. Taylor and P.D. Desai, Specific Heat, Thermophysical Properties of Matter, Vol.4, IFI/Plunum, New York-Washington, 1975
  42. T. Matsui, T. Natsume, K. Naito, J. Nucl. Mater., 167(1989)152
  43. S.C. Parida, S. Dash, Z. Singh, R. Prasad, V. Venugopal, J. Physics and Chemistry of Solids, 62(2001)585
  44. G.B. Fedorov and EA. Smirnov. Sov. J. Atom. Energy 25(1968)795
  45. Takahashi et al. J. Nucl. Mater., 167 (1989) 147

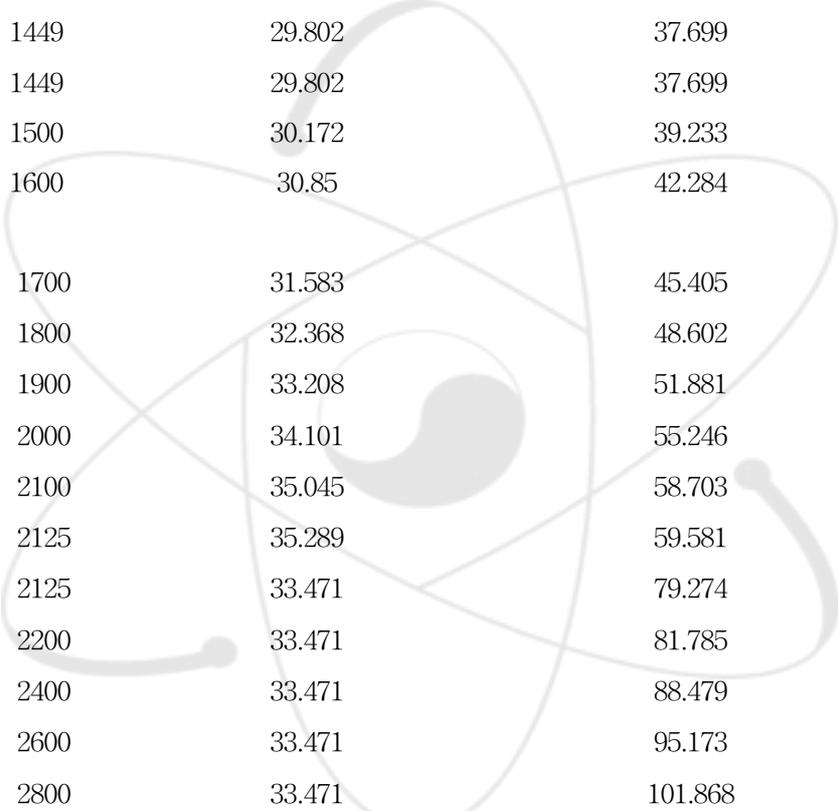
## 부록 1. 비열과 엔탈피 표

Table A-1 Recommended Heat capacity and enthalpy value of Uranium

Temp.(K)	Cp of Uranium	H(T)-H(298)of Uranium
298	27.665	0
300	27.7	0.051
400	29.684	2.919
500	31.997	5.999
600	34.762	9.333
700	38.021	12.968
800	41.791	16.955
900	46.081	21.344
942	48.038	23.32
942	42.928	26.111
1000	42.928	28.6
1049	42.928	30.704
1049	38.284	35.461
1100	38.284	37.414
1200	38.284	41.242
1300	38.284	45.07
1400	38.284	48.899
1408	38.284	49.205
1408	48.66	58.347
1500	48.66	62.824
1600	48.66	67.69
1700	48.66	72.556
1800	48.66	77.422
1900	48.66	82.288
2000	48.66	87.154

Table A-2 Recommended heat capacity and enthalpy value of Zirconium

Temp.(K)	C <sub>p</sub> of Zirconium	H(T)-H(298)of Zirconium
298.15	25.28	0
300	25.305	0.047
397.6	26.32	2.62
397.6	26.32	2.62
400	26.442	2.665
460	26.921	4.303
487.9	27.186	5.066
487.9	27.186	5.066
500	27.354	5.373
553	27.798	6.871
553	27.798	6.871
560	27.863	7.068
593.1	28.171	8.001
593.1	28.171	8.001
600	28.235	8.166
700	29.104	11.041
736	29.492	12.135
736	29.492	12.135
740	29.528	12.253
755.7	29.673	12.718
755.7	29.673	12.718
800	30.005	14.003
849	30.529	15.524
849	30.529	15.524
900	30.937	17.055
912	31.105	17.46
912	31.105	17.46
913	31.114	17.491
913	31.114	17.491
923	31.206	17.801



923	31.206	17.801
1000	31.893	20.204
1100	32.864	23.45
1135	33.209	24.493
1135	28.145	28.626
1200	28.452	30.451
1300	28.971	33.323
1350	29.188	34.77
1350	29.188	34.77
1400	29.544	36.247
1449	29.802	37.699
1449	29.802	37.699
1500	30.172	39.233
1600	30.85	42.284
1700	31.583	45.405
1800	32.368	48.602
1900	33.208	51.881
2000	34.101	55.246
2100	35.045	58.703
2125	35.289	59.581
2125	33.471	79.274
2200	33.471	81.785
2400	33.471	88.479
2600	33.471	95.173
2800	33.471	101.868

---

Table A-3 Recommended heat capacity and enthalpy value of Americium

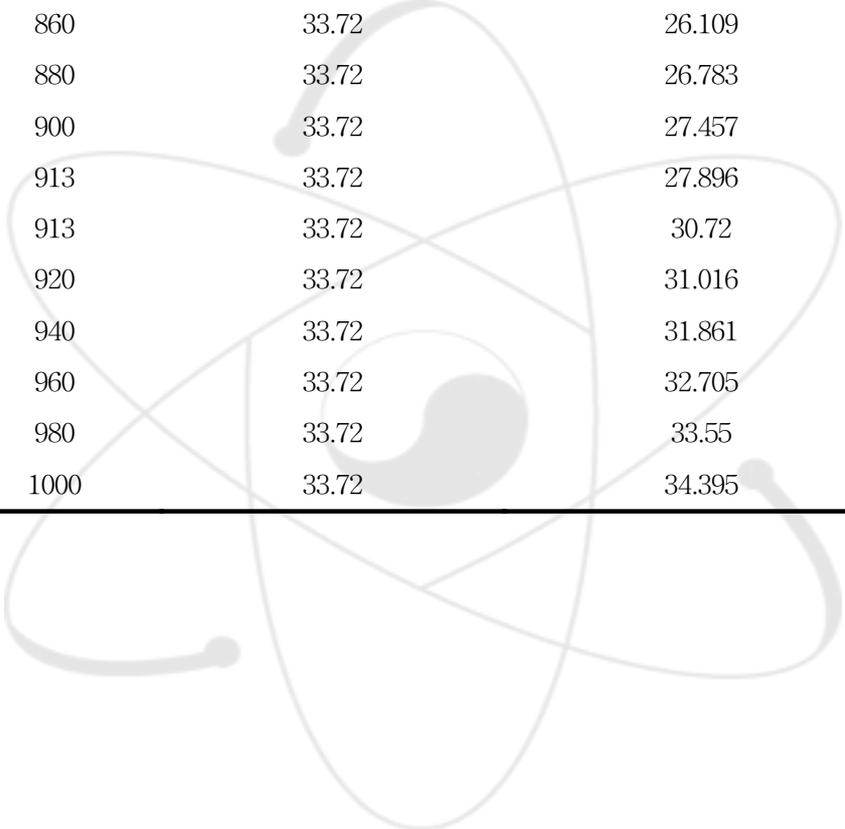
Temp.(K)	Cp of Americium	H(T)-H(298)of Americium
298	25.84578	0
300	25.87126	0.048
400	27.15717	2.699
500	28.46584	5.48
600	29.79728	8.393
700	31.15147	11.441
800	32.52842	14.624
900	33.92814	17.947
923	34.25329	18.731
923	31.95528	19.505
1000	33.04523	22.008
1100	34.51541	25.385
1200	36.04734	28.913
1300	37.64102	32.597
1350	38.46102	34.499
1350	39.784	40.357
1400	39.784	42.344
1449	39.784	44.292
1449	41.84	58.685
1500	41.84	60.819
1600	41.84	65.003
1700	41.84	69.187
1800	41.84	73.371
1900	41.84	77.555
2000	41.84	81.739

Table A-4 Recommended heat capacity and enthalpy value of Neptunium

Temp.(K)	Cp of Neptunium	H(T)-H(298)of Neptunium
298	29.623	0
300	29.664	0.055
400	34.003	3.21
500	40.446	6.923
553	44.233	9.166
553	39.33	14.772
600	39.33	16.621
700	39.33	20.554
800	39.33	24.487
849	39.33	26.414
849	36.401	31.686
900	36.401	33.542
912	36.401	33.979
912	45.396	39.167
1000	45.396	43.162
1100	45.396	47.702
1200	45.396	52.241
1300	45.396	56.781
1400	45.396	61.321
1500	45.396	65.86
1600	45.396	70.4
1700	45.396	74.94
1800	45.396	79.479
1900	45.396	84.019
2000	45.396	88.558

Table A-5 Recommended heat capacity and enthalpy value of Plutonium

Temp.(K)	C <sub>p</sub> of Plutonium	H(T)-H(298)of Plutonium
298.15	31.4889	0
300	31.5718	0.0583
320	32.4682	0.6987
340	33.3646	1.3571
360	34.261	2.0333
380	35.1574	2.7275
397.6	35.9462	3.3532
397.6	32.6086	7.0592
400	32.64	7.1375
420	32.9012	7.793
440	33.1624	8.4535
460	33.4236	9.1194
480	33.6848	9.7905
487.9	33.7879	10.057
487.9	33.2249	10.535
500	33.5027	10.938
520	33.9619	11.613
540	34.4211	12.297
560	34.8802	12.99
580	35.3394	13.692
593.1	35.6402	14.157
593.1	34.8878	14.87
600	34.9623	15
620	35.1785	15.812
640	35.3946	16.518
660	35.6107	17.228
680	35.8269	17.943
700	36.043	18.662
720	36.2592	19.385



736	36.4321	19.966
736	35.56	20.05
740	35.56	20.192
755.7	35.56	20.75
755.7	33.72	22.591
760	33.72	22.737
780	33.72	23.411
800	33.72	24.085
820	33.72	24.76
840	33.72	25.434
860	33.72	26.109
880	33.72	26.783
900	33.72	27.457
913	33.72	27.896
913	33.72	30.72
920	33.72	31.016
940	33.72	31.861
960	33.72	32.705
980	33.72	33.55
1000	33.72	34.395

---

Table A-6 Recommended heat capacity and enthalpy value of Thorium

Temp.(K)	C <sub>p</sub> of Thorium	H(T)-H(298) of Thorium
298	27.33	0
300	27.348	0.051
400	28.237	2.833
500	29.159	5.706
600	30.003	8.664
700	30.831	11.706
800	31.649	14.83
900	32.458	18.035
1000	33.261	21.321
1100	34.059	24.687
1200	34.85	28.133
1300	35.637	31.657
1400	36.419	35.26
1500	37.196	38.941
1600	37.968	42.699
1633	38.222	43.956
1633	35.231	47.555
1700	36.033	49.942
1800	37.229	53.605
1900	38.426	57.388
2000	39.622	61.29
2023	39.898	62.205
2023	46.024	76.012
2100	46.024	79.556
2200	46.024	84.158
2300	46.024	88.761
2400	46.024	93.363
2500	46.024	97.965

Table A-7 Recommended heat capacity and enthalpy value of Aluminium

Temp.(K)	Cp of Aluminium	H(T)-H(298)of Aluminium
298	24.36343	0
300	24.38435	0.04602
400	25.62282	2.54387
500	26.86128	5.17142
600	28.09974	7.91613
700	29.33821	10.79054
800	30.57667	13.78628
900	31.81514	16.90336
932	32.21262	17.92844

Table A-8 Recommended heat capacity and enthalpy value of Molybdenum

Temp.(K)	Cp of Molybdenum	H(T)-H(298) of Molybdenum
298	23.78186	0
300	23.79441	0.04602
400	24.48895	2.46019
500	25.1835	4.9413
600	25.87804	7.49354
700	26.57258	10.11691
800	27.26294	12.80722
900	27.95749	15.56866
1000	28.65203	18.40123
1100	29.34658	21.30074
1200	30.04112	24.27138
1300	30.73148	27.30897
1400	31.42602	30.41768
1500	32.12057	33.59334
1600	32.81511	36.84012
1700	33.50966	40.15803
1800	34.20002	43.54289

1900	34.89456	46.99887
2000	35.5891	50.5218
2100	36.28365	54.11586
2200	36.97819	57.77686
2300	37.66855	61.50898
2400	38.3631	65.31224
2500	39.05764	69.18244
2600	39.75218	73.12377
2700	40.44673	77.13204
2800	41.13709	81.21144
2890	41.76469	84.94357

Table A-9 Recommended heat capacity and enthalpy value of Silicon

Temp.(K)	C <sub>p</sub> of Silicon	H(T)-H(298) of Silicon
298	19.99115	0
300	20.04973	0.03766
400	22.15428	2.15894
500	23.33835	4.43922
600	24.15423	6.81574
700	24.80275	9.26338
800	25.35504	11.77378
900	25.85712	14.33438
1000	26.32573	16.94102
1100	26.77342	19.59786
1200	27.20855	22.29654
1300	27.63114	25.04124
1400	28.04535	27.8236
1500	28.4512	30.6478
1600	28.85705	33.51384
1685	29.20014	35.9824

Table A-10 Recommended heat capacity and enthalpy value of U-Al compounds

temp	UAl <sub>2</sub>	UAl <sub>3</sub>	UAl <sub>4</sub>
300	76.4687	100.8531	125.2374
400	80.92963	106.5525	132.1753
500	85.71956	112.5808	139.4421
600	90.96149	119.0612	147.161
700	96.69742	126.0356	155.3738
800	102.9443	133.521	164.0977
900	109.7113	141.5264	173.3415

Table A-11 Recommended heat capacity and enthalpy value of U-Mo alloys

Temp	U-10 at% Mo	U-20 at% Mo	U-30 at% Mo
298	27.27669	26.88837	26.50006
300	27.30944	26.91888	26.52832
400	29.1645	28.64499	28.12549
500	31.31565	30.6343	29.95295
600	33.8736	32.98521	32.09681
700	36.87616	35.73132	34.58648
800	40.33819	38.88539	37.43258
900	44.26865	42.4563	40.64395
942	46.05912	44.08024	42.10136

Table A-12 Recommended heat capacity and enthalpy value of U-Si compounds

temp	USi <sub>2</sub>	USi <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> Si
300	67.79946	87.84918	103.1497
400	73.99256	96.14684	111.2063
500	78.6737	102.0121	119.3294
600	83.07046	107.2247	128.4402
700	87.6265	112.4293	138.8658
800	92.50108	117.8561	150.728
900	97.79524	123.6524	164.1001
942	100.1459	126.1998	170.1679

Table A-13 Recommended heat capacity and enthalpy value of U-Zr alloys

temp	U-14 at% Zr	U-35 at% Zr	U-72 at% Zr	U-91 at% Zr
300	26.3	25.5	25.4	25.2
350	27.1	26.2	26	26.5
400	27.9	27	26.7	26.5
450	28.7	27.8	28.1	27.8
500	29.6	28.7	28.1	27.8
550	30.6	29.6	28.8	28.4
600	31.7	30.6	29.5	29.1
650	33	31.7	30.7	29.7
700	34.5	32.9	32.4	31.2
750	36.1	34.7	34.4	32.7
800	37.8	36.5	35.7	33.4
850	39.7	38.8	36.9	34.5
900	(-)a	(-)a	31	31
950	(-)a	(-)a	31	31
1000	35.8	34.3	31.4	31.3

## 부록 2. 검토 자료 요약

### A-1. Uranium

Moore와 Kelley[1]는 U, UO<sub>2</sub>, UO<sub>3</sub>의 엔탈피를 298-1300 K의 온도범위에서 drop 방법을 이용하여 구하였다. 실험결과를 이용하여 α-U, β-U, γ-U의 엔탈피를 온도의 함수로 나타내었으며, 이를 온도에 대하여 미분하여 비열을 구하였다.

$$U(\alpha): H_T - H_{298.16} = 3.15T + 4.22 \times 10^{-3}T^2 - 0.80 \times 10^5 T^{-1} - 1046 \quad (298-935 \text{ K})$$

$$U(\beta): H_T - H_{298.16} = 10.38T - 3525 \quad (935-1045 \text{ K})$$

$$U(\gamma): H_T - H_{298.16} = 9.10T - 1026 \quad (1045-1300 \text{ K})$$

$$U(\alpha): C_p = 3.15 + 8.44 \times 10^{-3}T + 0.80 \times 10^5 T^{-2} \quad (298-935 \text{ K})$$

$$U(\beta): C_p = 10.38 \quad (935-1045 \text{ K})$$

$$U(\gamma): C_p = 9.10 \quad (1045-1300 \text{ K})$$

여기서 H는 cal/mol, C<sub>p</sub>는 cal/mol-K의 단위를 갖는다.

그림 A-1, A-2는 Moore와 Kelley가 시험적으로 얻은 비열과 엔탈피를 나타낸 것이다.

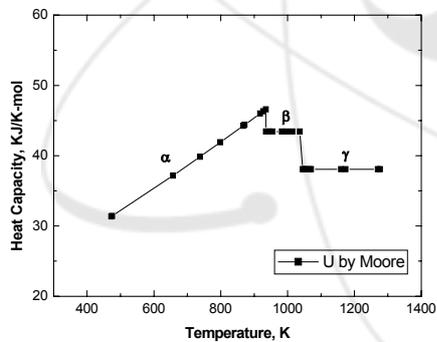


Fig. A-1. Heat capacity of Uranium obtained by Moore and Kelley

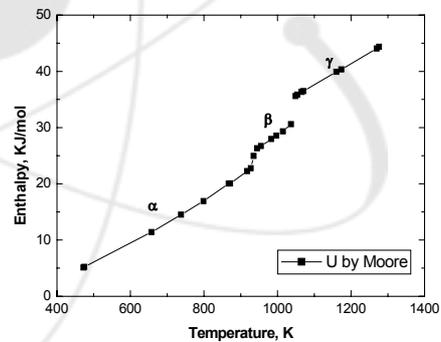


Fig. A-2. Enthalpy of Uranium obtained by Moore and Kelly

Oetting 등[2]은 Actinide 원소의 열역학적 자료들을 분석하였다. U은 다음과 같이 온도에 따라 3개의 상을 갖는다고 발표하였다.

α-phase : an end-centered orthorhombic prototype structure  
 β-phase : a complex tetragonal structure  
 γ-phase : a body centered cubic structure

α↔β : 940.9±1.3 K  
 β↔γ : 1048±1.6 K  
 γ↔liq. : 1405.5±0.8 K by Blumenthal(1960)

Oetting 등의 분석에 따르면, Moore and Kelley[1]와 Ginnings and Corruccini[3] (1947)는 저온, 298-1300 K 와 298-1173 K의 온도범위에서 엔탈피를 측정하였다. α상에서는 두 결과가 잘 일치하였으나, Ginnings의 결과가 좀더 가파르게 증가하는 것으로 나타났다. North[4]는 단일법을 이용하여 373-1073의 온도범위에서 열용량을 측정하였으며 결과는 위의 결과에 비해 낮게 나타났다. Savage[5] 등은 투하법을 이용하여 413-1454 K의 온도범위에서 엔탈피를 측정하였으며, 1100 K 이하에서는 Moore와 Ginnings의 결과와 잘 일치하나 그 이상의 온도에서는 훨씬 높게 나타났다. 표 A-1은 Oetting 등이 분석하여 추천한 상전이 온도 및 엔탈피를 나타낸 것이다.

Table A-1 Enthalpy and temperature of phase transformation of Uranium

Source	$\Delta H_t(\alpha-\beta)$ (kcal/mol) ( $T_t = 942$ K)	$\Delta H_t(\beta-\gamma)$ (kcal/mol) ( $T_t = 1049$ K)
Moore and Kelley(1947)	0.680	1.165
Ginnings and Corruccini(1947)	0.674	1.131
North (1956)	0.712	1.143
Savage and Seibel (1963)	0.785	1.095
Adopted value	0.667	1.137

비열에 대해서는 α상의 우라늄에 대해서는 Ginnings and Corruccini의 결과를 이용하여 다음과 같이 추천하였다.

β상과 γ상 우라늄의 비열은 Moore and Kelley의 결과( $C_p(\beta-U)$ :10.38,  $C_p(\gamma-U)$ : 9.1 cal/K-mol)와 Ginnings and Corruccini의 결과 ( $C_p(\beta-U)$ :42.47,  $C_p(\gamma-U)$ : 38.28 J/K-mol)로부터 42.93과 38.28 J/K-mol 값을 추천하였다.

$$U(\alpha): C_p = 26.92 - 2.502 \times 10^{-3}T + 2.655 \times 10^{-5}T^2 - 0.7699 \times 10^{-7}T^3 \quad (298-935 \text{ K})$$

$$U(\beta): C_p = 42.93 \quad (935-1045 \text{ K})$$

$$U(\gamma): C_p = 38.28 \quad (1045-1300 \text{ K})$$

여기서  $C_p$ 는 J/mol-K의 단위를 갖는다.

그림A-3, A-4는 Oetting 등이 제시한 비열과 엔탈피를 나타낸 것이다.

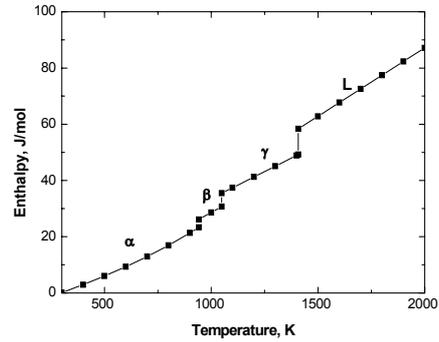
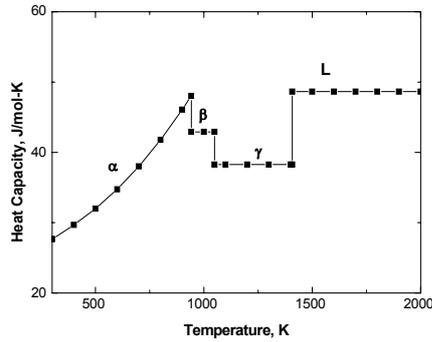


Fig. A-3. Heat capacity of Uranium recommended by Oetting

Fig. A-4. Enthalpy of Uranium recommended by Oetting

Barin[7]은 여러 순수물질의 열열학적 물성 데이터를 제시하였으며, 비열에 대해 다음의 모델식 제시하였다.

$$C_p = 2.61 + 8.95 \times 10^{-3} T + 1.17 \times 10^{-5} T^2 \quad (298 - 941 \text{ K})$$

$$C_p = 10 \quad (941 - 1048 \text{ K})$$

$$C_p = 9.58 \quad (1048 - 1403 \text{ K})$$

여기서  $C_p$ 는 cal/mol-K의 단위를 갖는다.

그림 A-5, A-6는 Barin이 제시한 비열과 엔탈피를 나타낸 것이다.

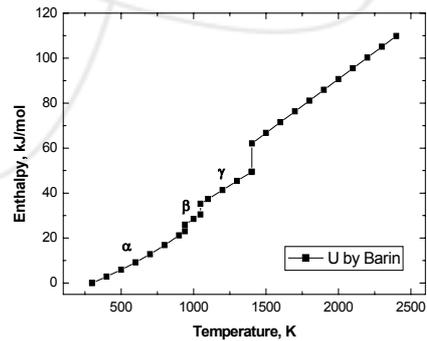
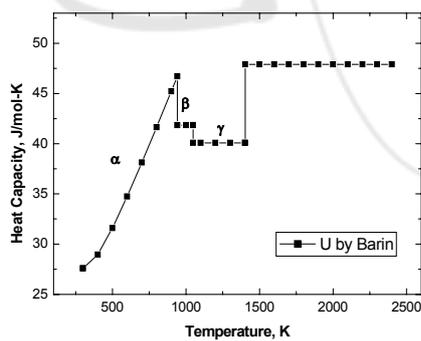


Fig. A-5. Heat capacity of Uranium recommended by Barin

Fig. A-6. Enthalpy of Uranium recommended by Barin

Kim and Hofman[8]은 최근 대두되고 있는 AAA system의 대상 핵연료 종류중 하나인 TRU-Zr의 기존 열물성 자료들을 분석하여 발표하였다. U의 비열에 대해서는 Oetting[2]의 결과를 채택하여 추천하였다. 그들이 추천한 상전이 온도와 전이열은 다음과 같다.

$\alpha - \beta$	942
$\beta - \nu$	1049
$\nu - \text{Liq}$	1408

U의 비열과 엔탈피에 대해서는 Oetting의 결과를 이용하여 모델식을 제시하였다.

그림 A-7, A-8은 Kim and Hofman이 추천한 비열과 엔탈피를 나타낸 것이다.

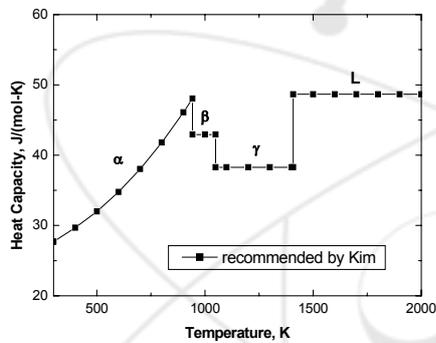


Fig. A-7 Heat capacity of Uranium recommended by Kim

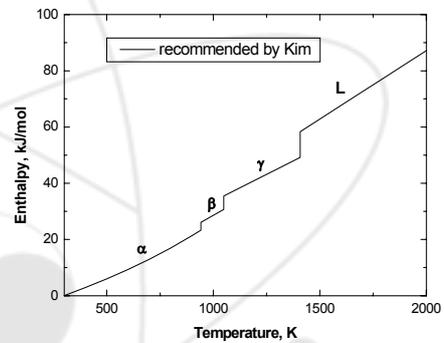


Fig. A-8 Enthalpy of Uranium recommended by Kim

이상의 결과들을 종합하면 다음과 같다.

1. 상전이 온도

Table 2 Phase transition temperature of Uranium metal

	$\alpha \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \nu$	$\nu \rightarrow \text{Liquid}$	
Moore[1]	935	1045	1300	
Oetting[2]	942	1049	1408	
Barin[6]	941	1048	1403	
Kim[7]	942	1049	1408	

2. α-U의 비열(J/mol-K)

α-U의 비열은 다음의 모델식으로 나타낼 수 있다.

$$C_p(\alpha\text{-U}) = A + B \times 10^{-3}T + C \times 10^5 T^{-2} + D \times 10^{-6}T^2$$

Table 3 Regression data for heat capacity of α-U

	A	B	C	D	
Moore[1]	13.18	35.31	3.35	0	
Oetting[2]	26.92	-2.50	-0.77	2.66	
Barin[6]	10.92	37.45	4.90	0	
Kim[7]	24.96	2.13	0	2.37	

β-U,와 γ-U의 비열은 온도에 따라 일정한 것으로 발표 되었다. 표 4는 β-U,와 γ-U의 비열(J/mol-K)을 나타낸 것이다.

Table 4 Heat capacity of β-U and γ-U

	β	γ	
Moore[1]	43.43	38.07	
Oetting[2]	42.93	38.28	
Ginning[3]	42.47	38.28	
Barin[6]	41.84	40.08	
Kim[7]	42.93	38.28	

## A-2. Zirconium

Barin[6]은 Zr의 비열에 대해 다음의 모델식 제시하였다.

$$C_p(\alpha\text{-Zr}) = 21.97 + 11.63 \times 10^{-3} T \quad (298-1135)$$

$$C_p(\beta\text{-Zr}) = 23.24 + 4.64 \times 10^{-3} T \quad (1135-2125)$$

$$C_p(\text{liq.}) = 33.47 \quad (2125-4777)$$

여기서  $C_p$ 는 J/mol-K 의 단위를 갖는다.

그림 A-9, A-10는 Barin이 제시한 비열과 엔탈피를 나타낸 것이다.

Chase [17]등은 Scott의 데이터를 이용하여 300-1135 K 온도의  $\alpha$ 상 Zr의 비열 데이터를 제시하였다. 1135-2125 K의 온도범위에서  $\beta$ 상 Zr의 비열은 A. Cezairliyan, and F. Righini의 데이터를 이용하여 제시하였다. 그림 A-11, A-12는 Chase 등이 제시한 비열과 엔탈피를 나타낸 것이다.

Kim 과 Hofman[7]은 Hultgren 등, Pankratz 등, Hofman 등, Barin, Chase 등, Kubaschewski[20]의 자료를 분석하여 Zr의 상변태 온도를 다음과 같이 제시하였다.

$$\alpha \leftrightarrow \beta : 1135 \text{ K}$$

$$\beta \leftrightarrow L : 2125 \text{ K}$$

$\alpha$ -Zr의 비열은 Pankrats, Kubaschewski 및 Chase의 data를 평균하여 모델식을 제시하였으며,  $\beta$ -Zr의 비열은 Pankrats와 Chase의 data를 평균하여 제시하였다.

$$C_p(\alpha\text{-Zr}) = 22.839 + 9.091 \times 10^{-3} T - 2.132 \times 10^{-4} T^2 \quad \text{J/k-mol}$$

$$C_p(\beta\text{-Zr}) = 12.885 + 9.976 \times 10^{-3} T + 5.158 \times 10^{-6} T^2 \quad \text{J/k-mol}$$

$\alpha$ -Zr 및  $\beta$ -Zr의 엔탈피는 Pankratz 데이터와 Chase 데이터를 평균해서 다음의 모델식을 제시하였다.

$$H - H_{298}(\alpha\text{-Zr}) = -7.341 + 2.340 \times 10^{-2} T + 4.160 \times 10^{-6} T^2$$

$$H - H_{293}(\beta\text{-Zr}) = 1.877 + 1.950 \times 10^{-2} T + 3.604 \times 10^{-6} T^2$$

그림 15와 16은 Kim and Hofman이 제시한 비열과 엔탈피를 나타낸 것이다.

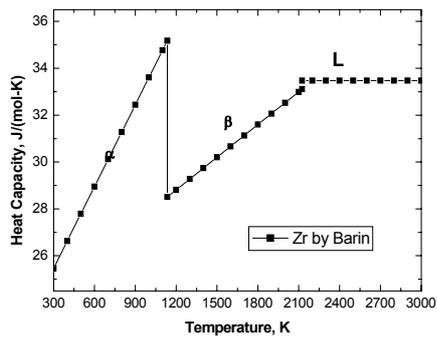


Fig. A-9 Heat capacity of Zirconium recommended by Barin

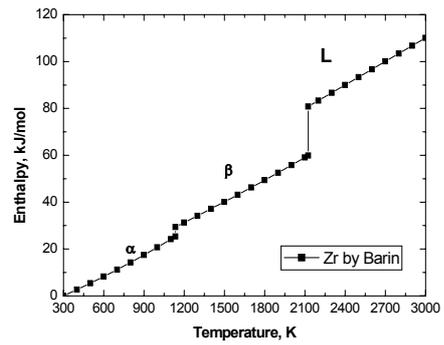


Fig. A-10 Enthalpy of Zirconium recommended by Barin

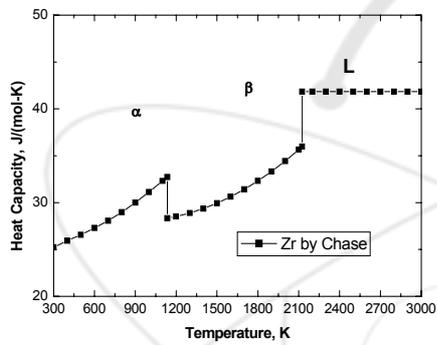


Fig. A-11 Heat capacity of Zr recommended by Chase

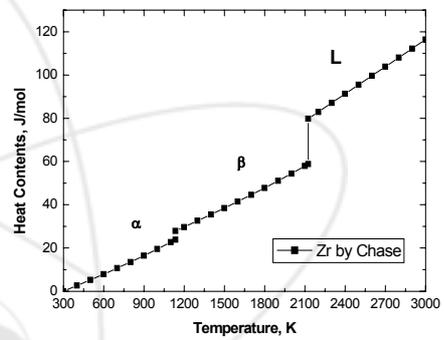


Fig. A-12. Enthalpy of Zirconium recommended by Chase

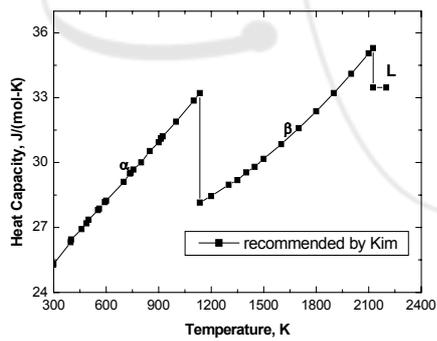


Fig. A-13 Heat capacity of Zr recommended by Kim

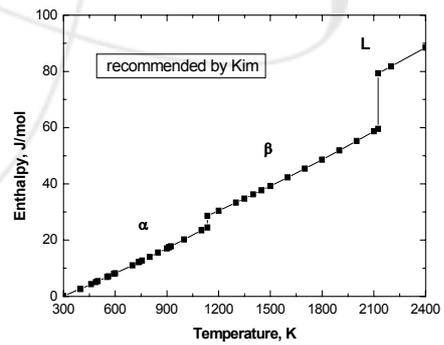


Fig. A-14 Enthalpy of Zirconium recommended by Kim

### A-3 Americium

Oetting[2] 등은 McWhan 등[21], Wade and Wolf[22], Stephens 등[23], Sari 등[24]의 자료들을 종합하여 상전이 온도를 제시하였으며, Kim and Hofman은 Oetting 등이 제시한 값을 추천하였다.

Table 23 Phase transition temperature of Americium

	Phase Transition	Temperature, K	Remark
McWahn	d.h.c.p. → FCC	923 ± 50	M.P. : 1267 K
Wade	Solid→Solid	1352	M.P. : 1449 K
Stephen	Solid→Solid	1345	M.P. : 1446 K
Sari	Solid→Solid	1347	M.P. : 1448 K
Oetting	α→β	923±50	d.h.c.p.
	β→γ	1349±5	f.c.c.
	γ→Liq.	1449±3	b.c.c
Kim	α→β	923	ΔH(kJ/mol) : 0.774
	β→γ	1350	5.858
	γ→Liq.	1449	14.393

고온에서 Am의 비열을 측정하는 것이 어려워 비슷한 동소체 거동을 보이는 La, Pr, Nd의 고온 비열을 이용하여 Am의 비열을 평가하였으며, 다음과 같은 모델을 제시하였다.

$$C_p(\text{Am}, \alpha) = 5.294 + (2.883 \times 10^{-3})T + (0.272 \times 10^{-6})T^2, (298-923 \text{ K})$$

$$C_p(\text{Am}, \beta) = 5.196 + (1.964 \times 10^{-3})T + (7.38 \times 10^{-7})T^2, (923-1350 \text{ K})$$

$$C_p(\text{Am}, \gamma) = 9.5, (923-1350 \text{ K})$$

여기서 Cp는 cal/mol-K의 단위를 갖는다.

Kim and Hofman[7]은 Oetting 등의 자료를 토대로 비열과 엔탈피의 온도에 대한 모델식을 제시하였다.

그림 A-15, A-16은 Oetting 등이 제시한 데이터를 나타낸 것이다.

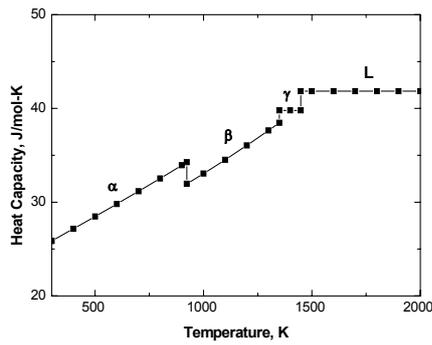


Fig. A-15 Heat capacity of Americium by Oetting

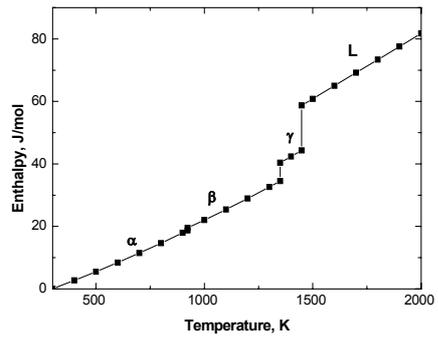


Fig. A-16 Heat capacity of Americium by Oetting

#### A-4. Neptunium

Oetting[2] 등은 Zachariasen[25], Lee 등[26], Wittenberg 등[27]의 자료들을 종합하여 상전이 온도를 제시하였다.

Table 24 Phase transition temperature of Neptunium

	Phase Transition	Temperature, K	Remark
Zachariasen	$\alpha \rightarrow \beta$	551	
	$\beta \rightarrow \gamma$	843	
Lee	$\alpha \rightarrow \beta$	553	
	$\beta \rightarrow \gamma$	850	
	$\gamma \rightarrow L$	910	
Wittenberg	$\alpha \rightarrow \beta$	553	
	$\beta \rightarrow \gamma$	848	
	$\gamma \rightarrow L$	913	
Oetting	$\alpha \rightarrow \beta$	553±5	α: orthorhombic β: tetragonal γ: b.c.c
	$\beta \rightarrow \gamma$	849±5	
	$\gamma \rightarrow L$	912±2	

$\alpha$ -Np의 비열은 Eldred와 Curtis[28]와 Evans와 Mardon[29]의 실험 결과를 이용하여 다음과 같은 모델식을 제시하였다. 또한  $\beta$ -Np의 비열은 같은 tetragonal 상의 U( $\beta$ )와 Pu( $\delta'$ )의 평균값인 9.4 cal/mol-K(39.33 J/mol-K),  $\gamma$ -Np의 비열은 같은 b.c.c. 상의 U( $\gamma$ )와 Pu( $\epsilon$ )의 평균값인 8.7 cal/mol-K(36.40 J/mol-K)를 제시하였다.

$$\begin{aligned}
C_p(\alpha\text{-Np}) &= -0.969 + 0.01973T + (1.926 \times 10^5)/T^2 && (298\text{--}553\text{ K}) \\
C_p(\beta\text{-Np}) &= 9.4 && (553\text{--}849\text{ K}) \\
C_p(\gamma\text{-Np}) &= 8.7 && (849\text{--}912\text{ K})
\end{aligned}$$

여기서  $C_p$ 는 cal/mol-K,  $T$ 는 K로 주어진다.

Kim and Hofman[7]은 Oetting[2] 등이 발표한 자료를 토대로 비열과 엔탈피의 모델식을 제시하였다. 그림 A-17, A-18은 Oetting 등이 제시한 Np의 비열과 엔탈피를 나타낸 것이다.

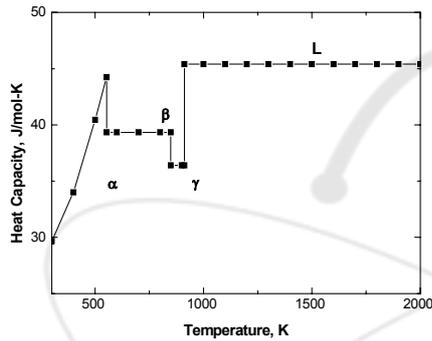


Fig. A-17 Heat Capacity of Neptunium by Oetting

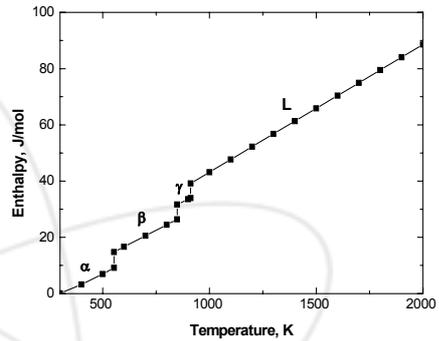


Fig. A-18 Enthalpy of Neptunium by Oetting

## A-5 Plutonium

Pu의 비열에 관한 연구는 Oetting[2, 30] 등, Barin, Kim and Hofman 등에 의해 검토되었다. Pu는 녹는점 913 K까지  $\alpha \rightarrow \beta$ ,  $\beta \rightarrow \gamma$ ,  $\gamma \rightarrow \delta$ ,  $\delta \rightarrow \delta'$ ,  $\delta' \rightarrow \epsilon$ ,  $\epsilon \rightarrow L$  등 6개의 다른 상전이를 한다. 상전이 온도에 관한 연구는 Hultgren[13], Oetting[30], Rolon[31] Kim[7] 등이 연구를 수행하였다. 상전이 온도는 표 와 같다.

Oetting 등은 1976년 Pu의 열물성에 대한 자료를 제시하였다[2]. 그 후 1983년 다시 Pu의 열물성을 제시하였다[30]. 1976년도에 제시한 비열 값보다 1983년도에 제시한 비열 값이 약간 적게 나타났으며, 1976년에는  $\delta$ -Pu의 비열이 온도에 따라 일정한 것으로 발표하였으나, 1983년에는 온도에 1차함수로 제시하였다. 다음은 1976년 Oetting이 제시한 비열의 모델식이다.

Table 25 Plutonium phase transition temperatures(K)

Phase	Hultgren[13]	Oetting[2]	Oetting[30]	Rolon[31]	Kim[7]	
$\alpha \rightarrow \beta$	395	395±4	397.6±1.0	399.6±0.6	397.6	
$\beta \rightarrow \gamma$	480	480±5	487.9±1.0	489.7±0.9	487.9	
$\gamma \rightarrow \delta$	588	588±3	593.1±1.0	592.6±0.2	593.1	
$\delta \rightarrow \delta'$	730	730±2	736	NA	736	
$\delta' \rightarrow \epsilon$	753	752±4	755.7	NA	755.7	
$\epsilon \rightarrow L$	913	913±2	913	NA	913	

$$\begin{aligned}
 C_p(\alpha\text{-Pu}) &= 8.989 - 1.764 \times 10^{-2}T + 4.635 \times 10^{-5}T^2 && (298\text{-}395 \text{ K}), \\
 C_p(\beta\text{-Pu}) &= 6.044 + 5.2 \times 10^{-3}T && (395\text{-}480 \text{ K}), \\
 C_p(\gamma\text{-Pu}) &= 5.166 + 6.75 \times 10^{-3}T && (480\text{-}588 \text{ K}), \\
 C_p(\delta\text{-Pu}) &= 8.88 && (588\text{-}730 \text{ K}), \\
 C_p(\delta'\text{-Pu}) &= 8.5 && (730\text{-}752 \text{ K}), \\
 C_p(\epsilon\text{-Pu}) &= 8.235 && (752\text{-}913 \text{ K}), \\
 C_p(\text{Liq.}\text{-Pu}) &= 10.1 && (913\text{-}4000 \text{ K}),
 \end{aligned}$$

여기서 비열은 cal/mol-K의 단위를 갖는다.

Barin[6]은 Pu의 비열을 온도의 1차 함수로 나타내었다.

$$\begin{aligned}
 C_p(\alpha\text{-Pu}) &= 3.92 + 0.0125T && (298\text{-}395 \text{ K}), \\
 C_p(\beta\text{-Pu}) &= 4.97 + 0.0112T && (395\text{-}479 \text{ K}), \\
 C_p(\gamma\text{-Pu}) &= 4.97 + 0.0112T && (479\text{-}592 \text{ K}), \\
 C_p(\delta\text{-Pu}) &= 11.2 + 0.0108T && (592\text{-}724 \text{ K}), \\
 C_p(\delta'\text{-Pu}) &= 11.2 && (724\text{-}749 \text{ K}), \\
 C_p(\epsilon\text{-Pu}) &= 9.7 && (749\text{-}913 \text{ K}), \\
 C_p(l\text{-Pu}) &= 9.7 && (913\text{-}3508 \text{ K}),
 \end{aligned}$$

여기서 비열은 cal/mol-K의 단위를 갖는다.

Kim and Hofman은 1983년도에 Oetting 등이 제시한 비열 값을 추천하였다.

그림 A-19, A-20은 Oetting, Barin 등이 제시한 Pu의 비열과 엔탈피를 나타낸 것이다.

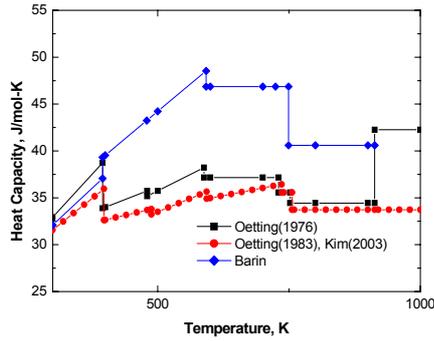


Fig. A-19 Heat capacity of Pu

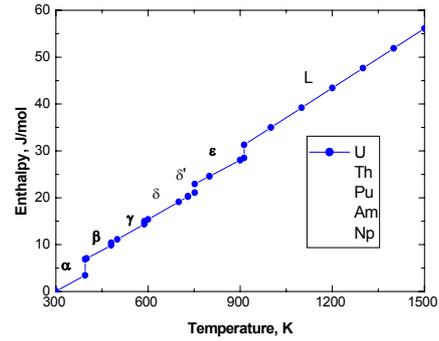


Fig. A-20 Enthalpy of Pu

## A-6 Thorium

Oetting[2] 등은 Th의 상전이 온도를 Chiooti(1961), Bannister(1964), Takeuchi(1966), Rand(1975a) 등의 연구 결과를 이용하여  $\alpha \rightarrow \beta$  상전이 온도는 1633 K,  $\beta \rightarrow \text{Liq.}$  상전이 온도는 2023 K로 발표하였다. Barin[6]은 최근 발표한 자료에서  $\alpha \rightarrow \beta$  상전이 온도는 1633 K,  $\beta \rightarrow \text{Liq.}$  상전이 온도는 2028 K로 발표하였다.

Th의 비열에 관해서는 Oetting 등[2], Barin[6], Jaeger 등[36], Mit'kin 등[37], Wallace 등[38], Levinson 등[39], Nakamura 등[40]이 데이터를 제시하였다.

Oetting 등은 기존의 자료들을 분석하여 가장 알맞은 데이터로 Levinson의 자료를 택하였다. Oetting 등이 발표한 데이터를 이용하여 비열과 엔탈피를 온도의 함수로 나타내면 다음과 같다.

$$C_p(\alpha\text{-Th}) = 25.049 + 8.13 \times 10^{-3} T \quad (298\text{-}1633 \text{ K}),$$

$$C_p(\beta\text{-Pu}) = 15.691 + 12.0 \times 10^{-3} T \quad (1633\text{-}2028 \text{ K}),$$

$$H(\alpha\text{-Th}) = -7.8647 + 25.14 \times 10^{-3} T + 4.0396 \times 10^{-6} T^2 \quad (298\text{-}1633 \text{ K}),$$

$$H(\beta\text{-Th}) = 5.9977 + 15.67 \times 10^{-3} T + 5.9888 \times 10^{-6} T^2 \quad (1633\text{-}2028 \text{ K}),$$

Barin은 Th의 비열을 다음과 같이 온도의 함수로 나타내었다.

$$C_p(\alpha\text{-Th}) = 5.773 + 2.548 \times 10^{-3} T \quad (298\text{-}800 \text{ K}),$$

$$C_p(\alpha\text{-Th}) = -3.211 + 8.834 \times 10^{-3} T \quad (800\text{-}1633 \text{ K}),$$

$$C_p(\beta\text{-Pu}) = 11 \quad (1633\text{-}2028 \text{ K}),$$

여기서  $C_p$ 는 cal/mol-K의 단위를 갖는다.

Nakamura 등은 laser-flash calorimeter를 이용하여 80-1000 K의 온도범위에서 U, Th의 비열을 측정하였다. 그들의 데이터를 이용하여 298-1000 K사이의 비열과 엔탈피를 온도의 함수로 나타내면 다음과 같다.

$$C_p(\text{Th}) = 23.428 + 0.0091 T \quad (298-800 \text{ K}),$$

$$H(\text{Th}) = -7.3611 + 0.02335 T + 4.5587 \times 10^{-6} T^2 \quad (298-800 \text{ K}),$$

그림 A-21, A-22는 Oetting 등[2], Barin[6] 및 Nakamura 등[40]의 자료를 나타낸 것이다.

그림 A-23, A-24는 본 연구에서 제안한 Zr, Pu, Am, Np, U의 비열과 엔탈피를 같이 나타낸 것이다.

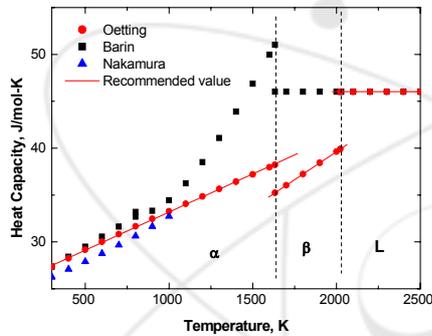


Fig. A-21 Heat capacity of Thorium.

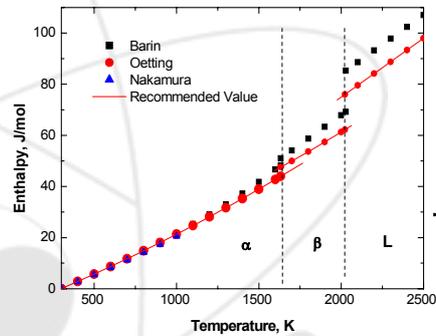


Fig. A-22 Enthalpy of Thorium.

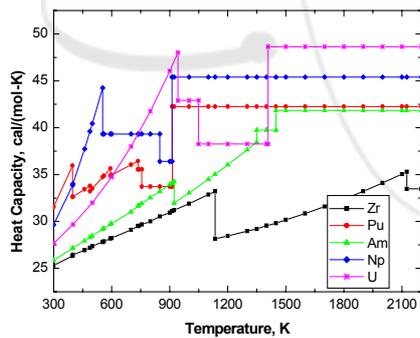


Fig. A-23 Heat capacity of Zr, Pu, Am, Np and U

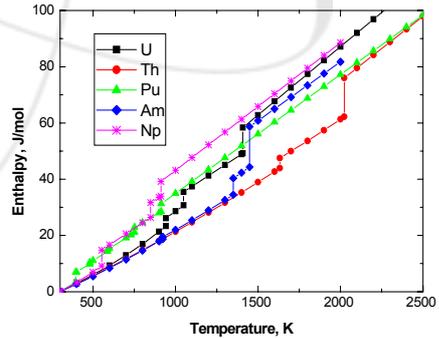


Fig. A-24 Enthalpy of U, Th, Pu, Am and Np.

서 지 정 보 양 식					
수행기관 보고서번호	위탁기관 보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제코드		
KAERI/TR-2802/2004					
제목 / 부제					
핵연료의 비열 특성연구-금속 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	2004. 8.
페이지	p. 70	도표	유(○), 무( )	크기	
참고사항					
비밀여부	공개(○), 대외비( ), ___급비밀		보고서 종류	기술 보고서	
연구위탁기관			계약번호		
초록					
<p>금속 우라늄, 우라늄 합금 및 우라늄과 합금을 이루는 일부 원소들의 비열에 관한 자료들을 종합 분석하여 새로운 모델을 제시하였다.</p> <p>Uranium의 비열과 엔탈피는 다음과 같이 추천하였다.</p> $C_p(\alpha-U) = 24.959 + 2.132 \times 10^{-3}T + 2.370 \times 10^{-5}T^2 \quad (298 \leq T \leq 942 \text{ K})$ $C_p(\beta-U) = 42.928 \quad (942 \leq T \leq 1049 \text{ K})$ $C_p(\gamma-U) = 38.284 \quad (1049 \leq T \leq 1408 \text{ K})$ $C_p(L-U) = 48.660 \quad (1408 \text{ K} \leq T)$ $H-H_{298}(\alpha-U) = -6.354 + 1.681 \times 10^{-2}T + 1.553 \times 10^{-5}T^2 \quad (298 \leq T \leq 942 \text{ K})$ $H-H_{298}(\beta-U) = -14.324 + 4.292 \times 10^{-2}T \quad (942 \leq T \leq 1049 \text{ K})$ $H-H_{298}(\gamma-U) = -4.698 + 3.828 \times 10^{-2}T \quad (1049 \leq T \leq 1408 \text{ K})$ $H-H_{298}(L-U) = -10.166 + 4.866 \times 10^{-2}T \quad (1408 \text{ K} \leq T)$ <p>여기서 비열과 엔탈피의 단위는 각각 J/mol-K와 J/mol이다.</p>					
주제명					
금속핵연료, 합금, 화합물, 엔탈피, 비열					

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.	INIS Subject No.
KAERI/TR-2802/2004					
Title/Subtitle		Thermal Expansion Characteristics of Nuclear Fuel-Metallic 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 Advenced Reactor)			
Pub. Place	Taejeon	Pub. Org.	KAERI	Pub. Date	2004. 8
Page	p. 70	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 Uranium metal, Uranium alloys, Uranium compounds and some elements that form alloys and compounds with Uranium were reviewed and recommendation put forward for enthalpy and specific heat of these materials.</p> <p>We recommend the specific heat and enthalpy of Uranium metal as a function of temperature as follow:</p> $C_p(\alpha-U) = 24.959 + 2.132 \times 10^{-3}T + 2.370 \times 10^{-5}T^2 \quad (298 \leq T \leq 942 \text{ K})$ $C_p(\beta-U) = 42.928 \quad (942 \leq T \leq 1049 \text{ K})$ $C_p(\gamma-U) = 38.284 \quad (1049 \leq T \leq 1408 \text{ K})$ $C_p(L-U) = 48.660 \quad (1408 \text{ K} \leq T)$ $H-H_{298}(\alpha-U) = -6.354 + 1.681 \times 10^{-2}T + 1.553 \times 10^{-5}T^2 \quad (298 \leq T \leq 942 \text{ K})$ $H-H_{298}(\beta-U) = -14.324 + 4.292 \times 10^{-2}T \quad (942 \leq T \leq 1049 \text{ K})$ $H-H_{298}(\gamma-U) = -4.698 + 3.828 \times 10^{-2}T \quad (1049 \leq T \leq 1408 \text{ K})$ $H-H_{298}(L-U) = -10.166 + 4.866 \times 10^{-2}T \quad (1408 \text{ K} \leq T)$			
Subject Key Words		Metallic Fuel, Alloys, Compounds, Enthalpy, Specific Heat			