2003 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

$(Th,U)O_2$ 고용계의 열 물성

Thermo-physical Properties of $(Th,U)O_2$

양재호, 강기원, 이찬복

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

U의 치환량이 몰 비로 각각 0, 0.345, 0.645인 $(Th,U)O_2$ 소결체에서의 온도 변화에 따른 열팽창계수 변화와 열확산도 변화를 측정하였고 이로부터 열전도도를 계산하였다. 고용체의 열팽창은 U의 몰비 증가에 따라 직선적으로 증가하는 특성을 가진다. 낮은 온도에서는 고용체의 열전도도는 순수한 ThO_2보다는 낮고 UO_2와 유사한 값을 가진다. 그러나 온도가 높아지면 조성에 따른 열전도도 차이가 줄어든다. $(Th,U)O_2$ 고용계에서 보이는 열물성은 결정 구조는 같고 구성 원자 조성만 바뀌는 전율 고용계의 특징을 잘 보여준다.

Abstract

The temperature dependance of thermal expansion, thermal diffusivity and thermal conductivity in $(Th_{1-y}U_y)O_2$ (y=0.0, 0.345, 0.645) system has been measured using dillatometer and laser flash apparatus. The thermal expansion of $(Th_{1-y}U_y)O_2$ linearly increases with U mole fraction y in the measured temperature range. The thermal conductivities of $(Th_{0.655}U_{0.345})O_2$ and $(Th_{0.355}U_{0.645})O_2$ fuel were found to be lower than that of ThO_2 or UO_2 fuel. The degradation of the thermal conductivity by the addition of UO_2 is large at low temperatures but becomes smaller as the temperature increases. The phonon-defect scattering might be associated with the degradation of the thermal conductivity. The measured thermo-physical properties of $(Th,U)O_2$ system can be well described in terms of the formation of a complete solid solution in the whole composition range.

1. 서론

토륨 산화물은 UO_2 보다 열적 화학적 안정성이 우수하고 핵 확산 저항성이 있다. 따라서 토륨 핵연료 주기는 환경 친화적인 핵연료 주기의 한 방안으로 최근 국제적인 관심이 고조되고 있다. 토륨은 핵분열(fissile)물질이 아닌 핵분열성(fertile) 물질이므로 독자적인 연쇄반응을 하지 못한다. 그러나 U이나 Pu등과 같은 핵분열 물질과 함께 연소시키면 Th-232 원소가 중성자를 흡수해 핵분열 물질인 U-233으로 핵 변환된다. 따라서 $(Th,U)O_2$를 핵연료로 이용하면, 수명 초기에는 U-235가 연소하고 수명 후기에는 증식된 U-233이 연소되는 재처리가 필요 없는 one-through 핵연료 개발이 가능하다. [1]

ThO_2와 UO_2의 혼합비나 UO_2의 농축도 등은 핵연료의 성능 및 경제성을 결정하는 요소가 된다. 현재는 ThO_2와 UO_2가 균일하게 혼합된 소결체가 토륨 주기 핵연료로 사용되고 있으며 ThO_2에 혼합되는 UO_2의 무게비는 40wt%를 넘지 않는다. 그러나 최근에 ThO_2을 이용한 핵연료 주기의 경제성과 안정성을 높이기 위한, duplex pellet등, 다양한 핵연료 형태에 대한 연구가 진행되고 있다. 이에 따라 ThO_2에 혼합되는 UO_2의 혼합비도 다양해지고 있다.

ThO_2-UO_2 계에서의 열물성 측정은 주로 낮은 함량의 UO_2가 혼합 혹은 고용된 조성에 대해서만 이루어져 왔다. 그러나 UO_2함량이 30wt% 이상 되는 조성에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 본 실험에서는 순수 ThO_2와 ThO_2에 UO_2가 각각 35wt%와 65wt%고용된 소결체의 열물성 측정 결과를 소개하고 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

ThO_2 분말은 인도의 Indian Rare Earths Limited 에서 구입한 평균 입도 10㎛의 분말을 이용하였다. 100%ThO_2, 65%ThO_2-35%UO_2, 35%ThO_2-65%UO_2 의 조성을 가지는 혼합 분말을 습식 분쇄하였다. 습식 분쇄 후 건조된 분말을 과립화 한 후 zinc stearate를 윤활제로 하여 3ton/㎠의 성형압으로 성형체를 제조하였다. 성형체의 소결은 1700℃, H_2분위기에서 4시간 동안 시행하였다. 소결 밀도 측정은 Archimedes 법을 이용하였다.

열전도도는 온도에 따른 열확산도(α), 비열(Cp), 밀도변화(ρ)를 측정하고 이들을 다음의 관계식에 적용하여 얻어진다.

$$\kappa = \alpha C_p \rho \qquad (1)$$

열확산도 측정은 지름이 10mm이고 두께가 약 1mm인 disk 형태의 소결체 시편을 이용하였다. 온도에 따른 밀도 변화 측정은 지름이 8mm이고 길이가 10mm 정도인 소결체를 이용하였다. 열확산도 측정은 laser-flash 법을 이용하여 상온에서 1400℃까지 측정하였다(Netzsch LFA 427).

측정은 Ar기체 분위기에서 하였다. 온도에 따른 밀도 변화는 온도에 따른 열팽창 계수를 측정하고 열팽창 계수와 밀도와의 관계를 통해 구할 수 있다. 선형 열팽창 계수는 dilatometer (Netzsch DIL 420) 를 이용하여 상온에서 1400℃까지 측정하였다. Fischer[2]는 $Th_{0.7}U_{0.3}O_2$ 와 $Th_{0.85}U_{0.15}O_2$ 의 엔탈피 값이 순수한 두 ThO_2와 UO_2 엔탈피의 몰 평균과 같다는 것을 확인하였다. 혼합 조성의 비열을 이러한 관계를 이용하여 Kopp's law[3]를 적용하여 계산하였다. 즉, 혼합 조성의 비열은 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_p\left[\left(Th_{1-y}U_y\right)O_2\right] = (1-y)C_p[ThO_2] + yC_p[UO_2] \qquad (2)$$

여기서

$$C_p[UO_2]\left(Jg^{-1}K^{-1}\right) = 46.776 + 0.10015T - 1.0045\times10^{-4}T^2 + 4.2386\times10^{-8}T^3 - 50.145\times10^{-12}T^4 \qquad (3)$$

$$C_p[ThO_2]\left(Jmol^{-1}K^{-1}\right) = \left(H^0(T) - H^0(298.15K)\right)/(T - 298.15) \qquad (4)$$

$$\left(H^0(T) - H^0(298.15K)\right)[ThO_2]\left(Jmol^{-1}\right) = 55.9620T + 25.62895\times10^{-3}T^2 - 12.2674\times10^{-6}T^3 + 2.30613\times10^{-9}T^4 + 5.740310\times10^5/T - 20581.7$$ [4] (5) 이다.

계산된 열전도도는 비교를 위해 이론밀도의 95%로 표준화하였다. 밀도에 따른 열전도도의 변화는 다음의 Loeb equation을 이용하였다.

$$\kappa = \kappa_{TD}\left(1 - \beta\left(1 - \frac{\rho}{\rho_{TD}}\right)\right) \qquad (6)$$

TD는 이론 밀도의 100%를 의미한다. β는 Notley 와 McEwan [5]이 제안한 $(2.58 - 0.58\times10^{-3}T)$ 의 값을 이용하였다.

3. 실험결과 및 토론

(1) 온도에 따른 밀도 변화

그림 1은 $Th_{1-y}U_yO_2$ 에서의 선형 열팽창계수 변화를 보인다. UO_2의 열팽창이 ThO_2 보다 크다. 열팽창계수는 $Th_{1-y}U_yO_2$에서의 U의 양이 증가할수록 증가한다. 표 1은 실험 결과를 3차의 다항 함수로 표시한 $Th_{1-y}U_yO_2$ 에서의 온도에 따른 열팽창계수의 변화를 보인다. 열팽창계수는 다른 연구자들의 결과보다 약간 큰 값을 가진다[6,7]. ThO_2과 UO_2는 모두 fluorite-type cubic structure(space group Fm3m)를 가진다. 또한, ThO_2 와 UO_2는 전율 고용계를 형성한다. 이러한 경우, 고용 조성의 선형 열팽창 계수는 ThO_2와 UO_2열팽창 계수의 선형 내삽으로 계산하여 얻을 수 있다[4].

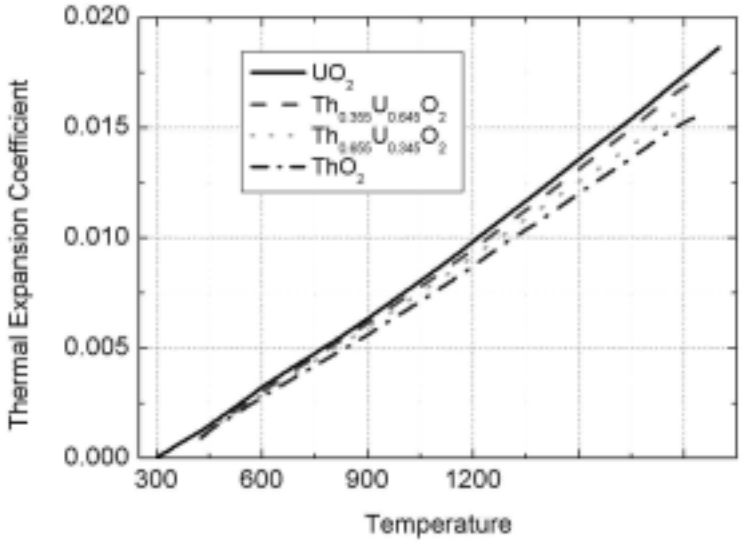

그림 1. The linear expansion coefficient of $(Th_{1-y}U_y)O_2$ system

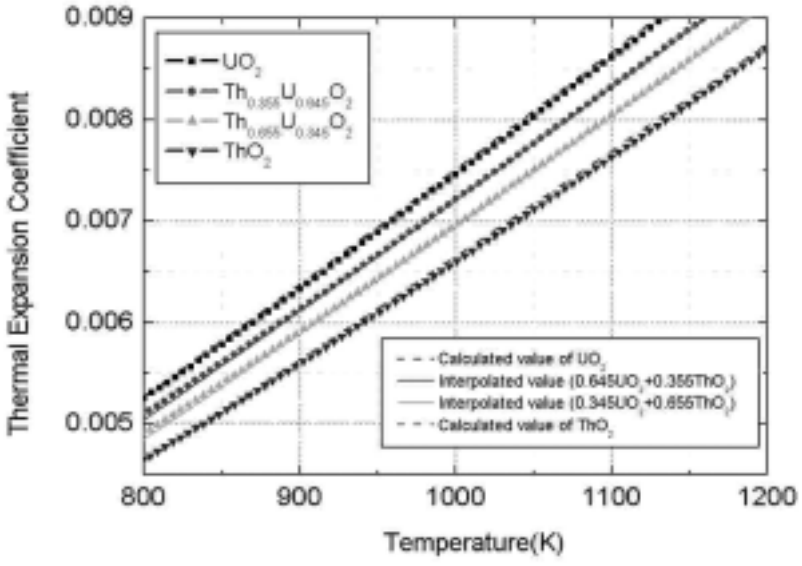

그림 2. The comparison between the measured thermal expansion coefficient and interpolated thermal expansion coefficient of $(Th_{1-y}U_y)O_2$.

표 1. Thermal expansion coefficient of $Th_{1-y}U_yO_2$ expressed by third order polynomial function

Composition	Thermal expansion coefficient($\Delta L/L_o$)
UO_2	$-0.0029+9.33e-6T+1.02e-9T^2+1.77e-14T^3$
$Th_{0.355}U_{0.645}O_2$	$-0.0029+9.00e-6T+1.32e-9T^2-1.43e-13T^3$
$Th_{0.655}U_{0.345}O_2$	$-0.0039+1.22e-5T-2.26e-9T^2+9.02e-13T^3$
ThO_2	$-0.00222+6.90e-6T+2.50e-9T^2-5.29e-13T^3$

그림 2는 표 1의 ThO_2와 UO_2의 선형 열팽창 계수로부터 계산하여 얻어진 $Th_{0.355}U_{0.645}O_2$와 $Th_{0.655}U_{0.345}O_2$의 열팽창 계수 값을 실험치와 비교한 결과를 보인다. 실험결과와 계산치가 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다. 그림 3은 열팽창 계수로부터 구해진 $Th_{1-y}U_yO_2$에서의 온도에 따른 상대적인 밀도 변화를 보인다. 밀도와 선형 열팽창 계수는 다음의 관계를 가진다.

$$\frac{\rho_T}{\rho_{293K}} = \frac{1}{(1+3\alpha(T))} \qquad (7)$$

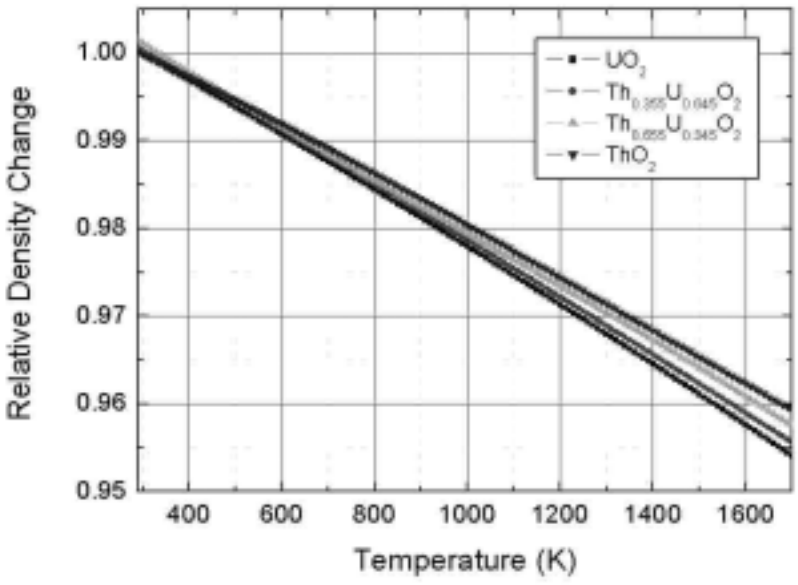

그림 3. The relative density change with temperature in $(Th_{1-y}U_y)O_2$.

(2) 온도에 따른 열전도도 변화

그림 4는 $Th_{1-y}U_yO_2$.에서 온도에 따른 열확산도의 변화를 보인다. 열확산도는 95%TD로 표준화된 값이다. ThO_2 는 비교적 높은 열확산도를 가지나 UO_2가 치환되면 열확산도가 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 $Th_{0.655}U_{0.345}O_2$와 $Th_{0.355}U_{0.645}O_2$ 의 열확산도 차이는 크지 않다.

그림 5는 95%TD로 표준화된 각 조성에서의 온도에 따른 열전도도 변화를 보인다. 비교를 위해 기존에 발표된 결과들을 종합하여 얻어진 ThO_2의 열전도도[4]와 Fink[8]에 의해 발표된 UO_2의 열전도도 변화를 함께 도시하였다. ThO_2의 경우 측정된 열전도도가 평균값보다 약간 작지만 차이는 크지 않다. $(Th_{1-y}U_y)O_2$에서 U 함량 증가에 따른 열전도도의 감소는 다소 크며 $Th_{0.655}U_{0.345}O_2$ 와 $Th_{0.355}U_{0.645}O_2$ 의 열전도도는 UO_2 보다도 작다. 그러나 온도가 증가 하면 조성에 따른 열전도도의 차이가 점차 줄어든다.

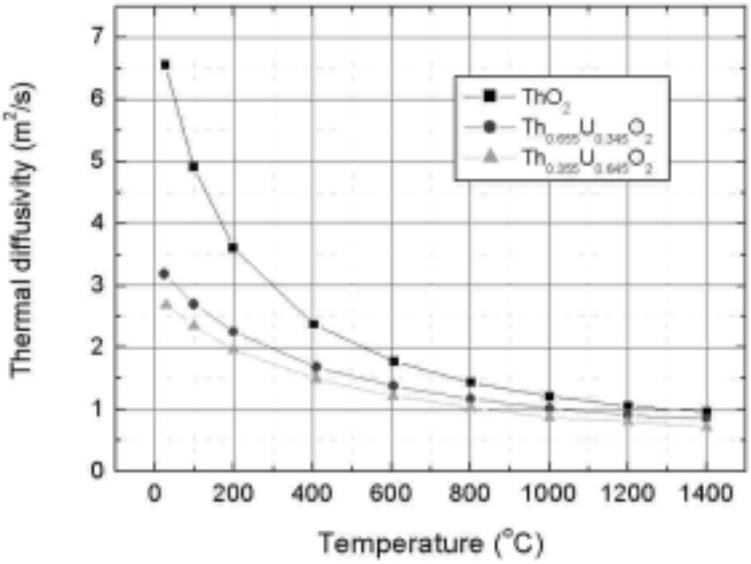

그림 4. The thermal diffusivity of $(Th_{1-y}U_y)O_2$. The diffusivity values are normalized to those of 95%TD.

열전도도의 역수는 온도가 매우 높지 않으면 다음과 같이 온도에 대한 일차 함수로 표시할 수 있다.

$$\kappa^{-1} = A + BT \qquad (8)$$

이 식에서, A는 phonon-defect 충돌 효과를 나타낸다. 따라서, A는 질량과 크기가 다른 이종원자가 순수한 계에 치환될 경우 크게 변화하게 된다. 반면에 B는 phonon-phonon 충돌 효과를 나타내는 값이다. Phonon-phonon 충돌은 결정 구조와 관계가 있다. 여러 연구자들은 일련의 연구를 통하여 산화물 핵연료에서 고용한계 내에서 이종 원소의 치환에 따른 A와 B의 변화에 대해 연구하였다 [4,9,10,11]. 그들은 치환량의 증가에 따라 A는 거의 선형적으로 증가하는 경향을 보이지만 B의 경우 거의 변화하지 않음을 확인하였다. $(Th_{1-y}U_y)O_2$ 는 전율 고용계이다. 따라서 전 조성영역에서 fluorite-type cubic structure를 유지한다. 이러한 사실로부터 $(Th_{1-y}U_y)O_2$ 계의 열전도도 식에서 A는 조성에 따라 다양하게 변화하지만 B는 거의 변화하지 않으리라는 예상할 수 있다. 그림 6은 열전도도의 역수의 온도 의존을 도시한 것이다. 그림에서 보면 A를 나타내는 y 절편은 조성에 따라 달라지지만 B를 나타내는 기울기 값은 크게 변화하지 않는다는 것을 확인할 수 있다.

그림 7은 특정온도에서 조성에 따른 열전도도의 변화를 도시한 것이다. 그림에서 보면 낮은 온도에서는 조성에 따른 열전도도의 변화가 크지만 온도가 높아질수록 열전도도의 변화가 적어지는 것을 확인할 수 있다. 열전도도의 역수의 온도 의존 식에서 낮은 온도에서는 A가 열전도도 값을 결정하지만 높은 온도에서는 올라가면 B가 온도와 곱해지므로 B에 의존하게 된다. $(ThU)O_2$계에서는 B값의 변화가 거의 없기 때문에 온도가 올라가면 조성변화에 따른 열전도도의 변화가 적어지게 된다.

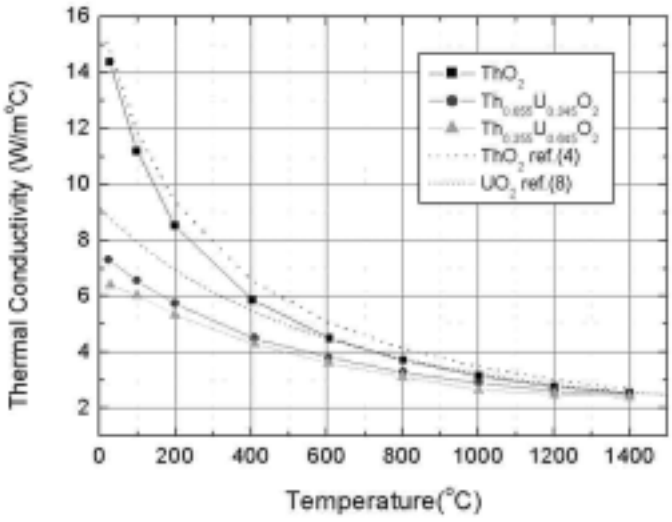

그림 5. The thermal conductivity of $(Th_{1-y}U_y)O_2$. The conductivity values are normalized to those of 95%TD.

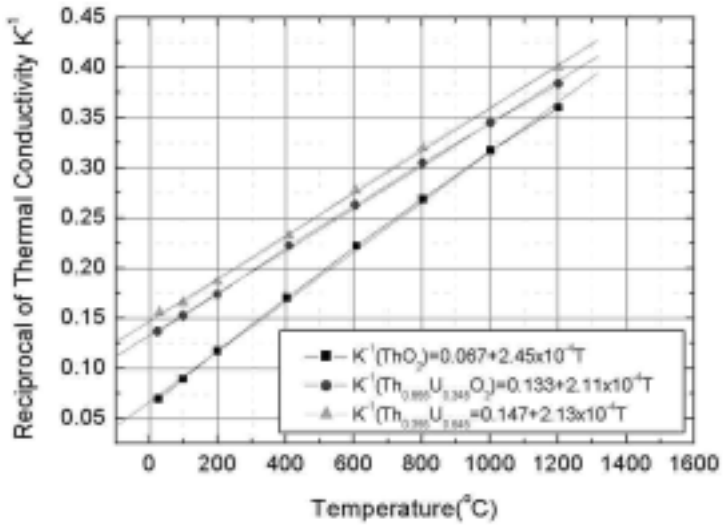

그림 6. The reciprocal of thermal conductivity of $(Th_{1-y}U_y)O_2$. The parameter A is more dependant on the cation composition than the parameter B.

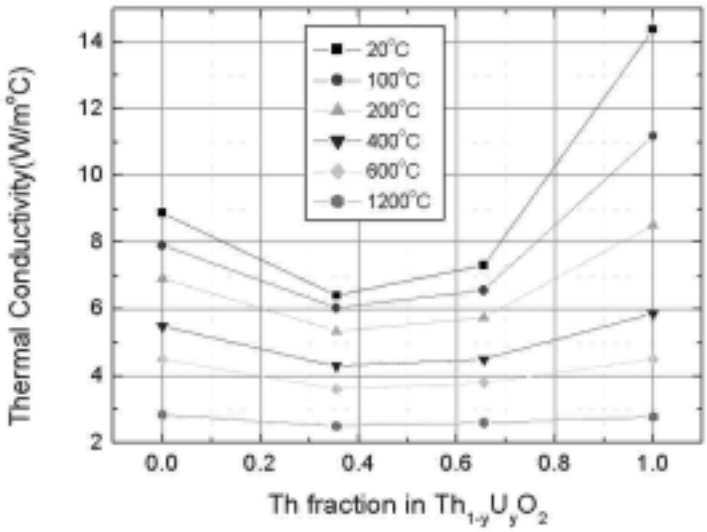

그림 7. The thermal conductivity variation with composition at selected temperature in $(Th_{1-y}U_y)O_2$. The thermal conductivity highly depends on the composition variation in low temperature. However, the composition dependance is getting diminished as temperature increase.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었음

참고 문헌

1 M. Kanno, S. Kokubo and H. Furuyal., J. Nucl. Sci. and Tech. 19 (1982) 956.
2. D.F. Fischer, J.K. Fink, L.Leibowitz, J. Belle, J. Nucl. Mater. 118 (1983) 342
3. Y. Philipponneau, J. Nucl. Mater. 188 (1992) 194
4. K. Bakker, E.H.P. Cordfuncke, R.J.M. Konings, R.P.C. Scharm, J. Nucl. Mater. 250 (1997) 1
5. M.J.F. Notley, J.R. McEwan, Nucl. Appl. Technol. 2 (1966) 117
6. Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, T.Y.R. Lee, Thermal Expansion. Nonmetallic Solids(IFI/Plenum, NewYork, 1970)
7. D.G. Martin, J. Nucl. Mater. 152 (1988) 94
8. J.K. Fink, Journal of Nuclear Materials, 279, (2000)1-18.
9. P. Srirama Murti, C.K. Mathews, J. Phys. D24 (1991) 2202
10. P.G. Lucuta, H.J. Matzke, R.A. Verrall, J. Nucl. Mater. 217 (1994) 279
11. M.Murabayashi, J. Nucl. Sci. Technol. 7 (1970) 559