

Revised Crackling Core Model Accounting for Fragmentation Effect and Variable Grain Conversion Time : Application to UO_2 Sphere Oxidation

파편화 효과와 결정립 가변 전환시간을 고려한 Crackling Core Model의 개선 : UO_2 구형 입자의 산화거동으로의 적용

Ju Ho Lee* and Yung-Zun Cho

Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeok-daero 989 beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

이주호*, 조용준

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111

(Received July 12, 2018 / Revised August 14, 2018 / Approved September 11, 2018)

This study presents a revised crackling core model for the description of UO_2 sphere oxidation in air atmosphere. For close reproduction of the sigmoid behavior exhibited in UO_2 to U_3O_8 conversion, the fragmentation effect contributing to the increased reactive surface area and the concept of variable grain conversion time were considered in the model development. Under the assumptions of two-step successive reaction of $\text{UO}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ and final grain conversion time equivalent to ten times the initial grain conversion time, the revised model showed good agreement with the experimental data measured at 599 – 674 K and a lowest deviation when compared with Nucleation and Growth model and AutoCatalytic Reaction model. The evaluated activation energy at 100% conversion to U_3O_8 , $57.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, was found to be closer to the experimentally extrapolated value than to the value determined in AutoCatalytic Reaction model, $48.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Keywords: UO_2 oxidation, Fragmentation, Crackling core model, Grain

*Corresponding Author.

Ju Ho Lee, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: jhlee835@kaeri.re.kr, Tel: +82-42-866-6098

ORCID

Ju Ho Lee

<http://orcid.org/0000-0001-6951-2723>

Yung-Zun Cho

<http://orcid.org/0000-0003-2532-9489>

공기 분위기하 UO_2 의 독특한 산화거동을 모사하기 위해 기존 Crackling Core Model (CCM)을 개선하였다. UO_2 가 U_3O_8 으로 전환될 때 시간-전환율 곡선에서 나타나는 실험적 sigmoid 거동을 근사하게 재현할 수 있도록 모델 개선에 파편화 효과로 인한 반응 표면적 증대 및 결정립 가변 전환시간 개념을 고려하였다. UO_2 는 U_3O_7 을 거쳐 U_3O_8 으로 전환되며 최종 결정립 산화 소요 시간은 초기 결정립 산화 소요 시간의 10배에 해당한다는 가정을 도입했을 때, 개선된 모델은 599 - 674 K에서의 UO_2 구형 입자의 실험적 산화거동과 근사한 계산결과를 나타내었으며 핵중성장모델(Nucleation and Growth Model) 및 자촉매반응모델(AutoCatalytic Reaction Model)과 비교할 때 가장 작은 오차를 보여주었다. 개선된 모델을 통해 U_3O_8 으로의 100% 전환시 계산된 활성화에너지값은 $57.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 로 자촉매반응모델로 계산된 값인 $48.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 보다 크며, 외삽에 의해 결정된 실험값에 더 근사함이 밝혀졌다.

중심단어: UO_2 산화, 파편화, 쪼개짐심 모델, 결정립

1. 서론

UO_2 의 산화거동에 대한 연구는 장기 건식 저장조건에서의 사용후핵연료 산화거동 예측을 가능하게 하며[1] 저온 휘발성 산화공정(low-temperature voloxidation process)과 같이 사용후핵연료 UO_2 펠렛을 U_3O_8 로 분말화하는 공정 설계에 필요한 정보를 제공해준다[2]. 일반적으로 UO_2 의 U_3O_8 으로의 산화 반응은 중간생성물인 U_3O_7/U_4O_9 으로의 전환을 수반하며 시간에 따른 전환율이 S자와 유사한 sigmoid 곡선 형태를 나타낸다[3].

이러한 독특성으로 인하여 UO_2 산화반응 모델링은 형태학적으로 sigmoid 형태를 보이는 Johnson-Mehl의 핵중성장 모델(Nucleation and Growth model) [4-5] 또는 핵중성장 모델이 결합된 Shrinking Core model (SCM) [6]에 근거하여 이루어졌으나 이러한 모델들은 UO_2 산화반응과 연관된 물리화학적 요인들을 다루지 못한다는 한계를 지닌다. 그러한 면에서 Ryu등은 산화반응시 U_3O_8 이 UO_2 입자 표면이 아닌 입자 내 기공에서 생성되며 생성된 U_3O_8 의 부피팽창으로 인하여 기공내 균열과 입자 파쇄가 수반되어 산화가 진행된다고 가정함으로써 좀더 체계적인 모델을 제시하였다[7]. 실험 자료를 나타냄에 있어 SCM보다 더 나은 계산결과 보였으나 sigmoid 형태를 보이는 전환율 거동을 얻는 데는 실패하였다. UO_2 산화반응과 연관된 물리화학적 요인들을 고려하면서 sigmoid 형태의 전환율 거동을 보이는 모델 개발은 그러한 면에서 바람직하다.

Park와 Levenspiel에 의해 제시된 Crackling Core Model

(CCM)은 위 요건들에 부합하는 특징을 지닌다[8-9]. CCM은 반응물을 결정립들의 집합체로 간주하는 결정립모델(grainy model)의 일종으로 산화반응은 개별 결정립에서 일어나며 반응물이 최종생성물로 전환되기 전 중간생성물로의 전환이 고려될 수 있고 특정 매개변수의 조합에서는 전환율이 sigmoid 곡선 형태를 나타내는 것으로 알려져 UO_2 산화거동 해석에 적용될 수 있는 것으로 판단된다. 하지만 각 결정립에서의 산화반응 소요시간이 결정립 위치와 관계없이 일정하다는 단순한 가정을 채택하고 있으며 Fig. 1이 보여주듯이 CCM으로 UO_2 구형입자의 산화거동해석에 적용할 때 sigmoid 거동이 나타남에도 불구하고 전환율의 급격한 증가를 구현하는데는 한계가 있어 모델의 개선이 필요함을 알 수 있다.

Sigmoid 거동을 일으키는 요인들에 대해 여러 견해들이 존재하지만 Quemard 등은 산화반응시 입자에서의 거시적인 균열들이 반응에 참여하게 되는 표면적을 증가시키며 이러한 현상이 sigmoid 거동이 발생하는 데 부분적으로 관계가 있다고 간주하였다[3]. Lefort 등은 니오븀의 산화 거동 실험을 통해 sigmoid 거동이 산화반응시 쪼개진 입자들의 파편화에서 기인하는 표면적 증대와 연관되며 이러한 증대효과를 고려할 때 sigmoid 거동을 보이는 핵중성장모델과 유사한 모델이 얻어질 수 있음을 보였다[10]. 본 연구에서는 파편화로 인한 표면적 증대효과와 위치에 따른 가변 결정립 전환 시간 개념을 고려하여 CCM을 개선하고 UO_2 구형입자의 산화 거동 해석에 적용하여 모델의 적합성을 평가하고자 하였다.

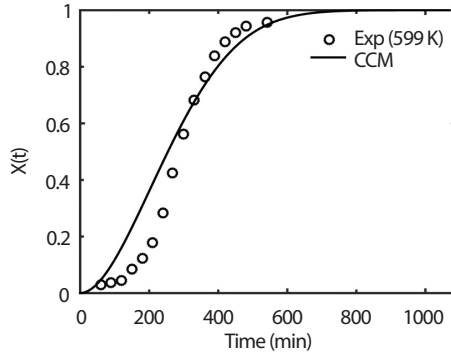


Fig. 1. Evaluation of CCM in describing UO₂ sphere oxidation at 599 K ($X_i = 0, \tau = 1088, w = 0.5$) [11].

2. Crackling Core Model

CCM에 대해서는 몇몇 문헌들[8,9]에서 자세히 설명되어 있으므로 여기서는 간략하게 소개하고자 한다. 반응 개시전까지 반응물은 전체적으로 비다공질로 되어 있다고 가정하며 두 단계를 거쳐 생성물로 전환되는데 첫 번째 단계에서 고체 입자의 비다공질 표면은 기체-고체 반응을 통해 갈라짐과 쪼개짐을 거쳐 다공질로 전환된다. 이러한 다공질화는 또한 표면의 중간생성물로의 전환율(X_i)을 지나는 결정립들의 생성을 수반하며 후속 단계에서 이러한 결정립은 최종 생성물로 전환된다. 개별 결정립들의 기체-고체 반응으로 인한 전환율은 결정립의 위치에 따라 다르므로 전체적인 전환율은 개별 결정립들의 전환율로부터 아래와 같은 식을 통해 얻는다.

$$1 - X(t) = \frac{\int_0^R [1 - X_g(r, t)] r^2 dr}{\int_0^R r^2 dr} = \frac{3}{R^3} \int_0^R [1 - X_g(r, t)] r^2 dr \quad (1)$$

R 은 고체입자의 초기 반지름이며 r 은 고체입자의 중심에서 결정립까지의 거리이고 $X_g(r, t)$ 은 경과시간 t 에서 r 위치에 있는 결정립들의 전환율을 나타낸다. 전체적인 전환율은 각 결정립들의 전환율에 의존하므로 결정립에서의 반응 모델 및 고체 입자의 시간에 따른 전체적인 크기 거동에 대한 모델도 필요하다. 이에 대해서는 여러가지 다양한 조합이 존재하며[9] 본 연구에서는 결정립의 경우 연속단계로 화학반응을 간주하는 SCM을 따른다고 가정한다.

입자 표면의 결정립들의 균열이 표면에서의 다음과 같은 $A(g) + B(s) \rightarrow C(s)$ 화학반응에 의해 일어난다고 가정하면

구 형태의 고체입자의 반지름과 시간과의 관계는 SCM을 통해 얻어진다[12].

$$-\frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_B \right) = 4 \pi r^2 k_c C_A \quad (2)$$

ρ_B 는 고체입자의 밀도이며 k_c 는 전체적인 반응속도 상수를 나타내고 C_A 는 고체입자 표면과 평형을 이루는 기체의 농도를 의미한다. 위 식을 시간에 대해 적분하면 반지름과 시간은 다음과 같은 관계를 지닌다.

$$\frac{r}{R} = 1 - \frac{t_c}{\tau_c} \quad (3)$$

t_c 는 고체입자의 나이를, τ_c 는 고체입자가 완전히 축소되는데 소요되는 시간을 의미하며 아래와 같이 주어진다.

$$\tau_c = \frac{\rho_B R}{k_c C_A} \quad (4)$$

식 (1)에 의한 전체적인 전환율을 얻기 위해선 각 결정립들의 전환율은 t 와 r 의 함수로 주어져야 한다. 각 결정립의 반응 거동에 대해 SCM을 적용하면 반응 진행 시간과 전환율은 아래와 같은 관계를 지닌다.

$$\frac{t_g(r)}{\tau_g} = 1 - \left[\frac{1 - X_g(r, t)}{1 - X_i} \right]^{1/3} \quad (5)$$

위 식에서 t_g 는 결정립의 나이를 의미하며 중간생성물로의 전환율 X_i 는 연속 반응의 알려진 양론비를 통해 결정될 수 있다. UO₂가 U₃O₈으로 산화될 때 중간생성물 U₄O₉을 거친다면 우라늄 1분자와 결합된 산소 원자의 수의 변화로부터 $X_i = (9/4 - 2)/(8/3 - 2) = 0.375$ 가 되며 중간 생성물 U₃O₇을 거친다면 $X_i = (7/3 - 2)/(8/3 - 2) = 0.5$ 가 된다. τ_g 는 결정립이 중간생성물에서 최종생성물로 전환되는데 소요되는 시간으로 식 (4)와 유사한 형태로 정의된다.

$$\tau_g = \frac{\rho_g r_g}{k_g C_{Ag}} \quad (6)$$

ρ_g 는 결정립의 밀도이며 r_g 은 결정립들의 초기 반지름이고 k_g 는 결정립에서의 반응속도상수이며 C_{Ag} 는 결정립 주위의 기체 농도를 나타낸다. CCM에서 각 결정립에서의 화학반응은 고체입자의 반지름이 결정립이 위치한 지점까지

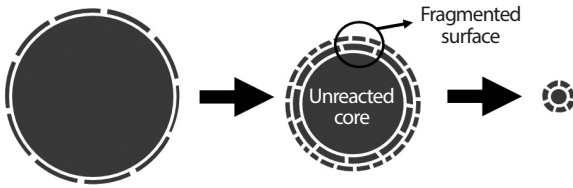


Fig. 2. Fragmentation effect contributing to increased surface area for gas-solid reaction.

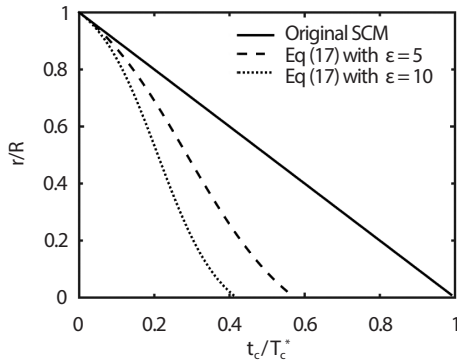


Fig. 3. Predicted reduced radius for different ϵ , area expansion coefficients.

감소한 후 개시된다고 가정하므로 결정립의 나이는 아래와 같이 정의된다.

$$t_g(r) = t - t_c(r) \quad (7)$$

반응이 완전히 종결되는 시간 τ 는 고체입자의 크기가 0이 되는데 소요되는 시간 τ_c 와 마지막 결정립이 전환되는데 소요되는 시간 τ_g 의 합으로 다음과 같이 표현된다.

$$\tau = \tau_g + \tau_c \quad (8)$$

전체적인 반응은 크게 3단계(개시 → 진행 → 종료)에 걸쳐 이루어지는데 τ_g 와 τ_c 의 상대적인 크기에 따라 각각 다른 형태의 전환률 표현식들이 얻어진다. $\tau_c > \tau_g$ 인 조건에서 개시단계($t < \tau_g$)에서는 고체입자 외부 표면의 첫번째 결정립들이 생성물로 완전히 전환되며 진행단계($\tau_g < t < \tau_c$)에서는 결정립들의 전환이 수반되는 가운데 고체 입자의 크기가 0에 도달하고 종료단계($\tau_c < t < \tau$)에서는 마지막 결정립의 전환과 함께 전체 반응이 종결된다. 반지름에 대해 무차원변수

$Y = r/R$ 을 도입하고 $w = \tau_c/\tau$ 라 정의하면 각 단계에서의 전체적인 전환율은 다음과 같다.

개시단계 : $t/\tau < 1-w$

$$1 - X(t) = Y_c^3 + 3 \int_{Y_c}^1 [1 - X_g(Y, t)] Y^2 dY \quad (9)$$

진행단계 : $1-w < t/\tau < w$

$$1 - X(t) = Y_c^3 + 3 \int_{Y_c}^{Y_a} [1 - X_g(Y, t)] Y^2 dY \quad (10)$$

종료단계 : $w < t/\tau < 1$

$$1 - X(t) = 3 \int_0^{Y_a} [1 - X_g(Y, t)] Y^2 dY \quad (11)$$

Y_c 는 주어진 시간 t 에서 $X_g(Y, t) = X_i$ 에 해당하는 반지름을 의미하고 Y_a 는 $X_g(Y, t) = 1$ 일 때의 반지름을 나타내며 식 (5)를 통해 아래와 같이 시간의 함수로 표현된다.

$$Y_c = 1 - \frac{t}{w\tau} \quad (12)$$

$$Y_a = \frac{1}{w} \left(1 - \frac{t}{\tau} \right) \quad (13)$$

식 (9)-(11)에 포함된 결정립에서의 미전환율 $1 - X_g(Y, t)$ 는 다음과 같이 t 와 Y 의 함수로 나타낼 수 있다.

$$1 - X_g(Y, t) = (1 - X_i) \left(1 - \frac{1}{1-w} \frac{t}{\tau} + \frac{w}{1-w} (1-Y) \right)^3 \quad (14)$$

식 (14)를 식 (9)-(11)에 대입하면 각각의 단계에 대해 해석적인 표현식들을 얻을 수 있으나[9] 본 연구에서는 수치 적분을 통해 각 단계에서의 전환율값을 구하고자 하였다.

3. 모델 개발

3.1 파편화 효과를 고려한 수축심 모델

기존 CCM에서는 표면적의 쪼개짐을 통해 고체 입자의 비다공질 표면이 다공질로 전환된다고 간주할 뿐 쪼개짐이

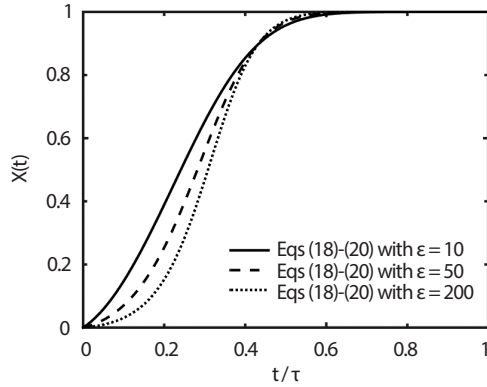


Fig. 4. Comparison of conversion curves predicted by CCM and Eqs (18)-(20) for different ϵ ($X_i = 0.5$ and $w = 0.75$).

반응면적에 미치는 영향에 대해서는 고려하지 않는다. 그러나 Fig. 2에 나타나듯이 쪼개짐은 입자 내부의 미반응된 부분을 노출시켜 반응 표면적의 파편화를 야기하여 반응면적을 증가시키는 효과를 가져온다[10]. CCM에 쪼개짐으로 인한 파편화 현상을 고려하기 위해 다음과 같은 두 개의 가정을 도입한다.

- 1) 파편화 현상은 결정립의 기본 크기에는 영향을 주지 않는다. 즉 파편화 현상은 결정립들이 서로 분리되는 것을 가속화할 뿐이다.
- 2) 파편화 현상으로 인한 반응 면적은 반응이 진행될수록 기존면적 대비 증가하지만 반응종료시점이 가까워지면 기존 면적에 근접한다.

이러한 가정들을 기반으로 결정립의 반응모델로는 기존의 SCM을 적용하지만 입자 전체의 크기와 시간에 대한 모델로는 파편화 효과가 고려된 SCM을 적용하고자 한다. 식 (2)로 주어지는 기존 SCM의 화학반응식에 파편화로 인한 표면적 증대효과를 다음과 같이 고려한다[10].

$$-\frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_B \right) = 4\pi r^2 k_c C_A \left(1 + \epsilon \frac{r}{R} \left(1 - \frac{r}{R} \right) \right) \quad (15)$$

ϵ 는 표면적 증대 계수를 의미하며 $\epsilon = 0$ 이면 기존 SCM이 얻어진다. 위 식을 적분하면 입자가 완전히 축소되는데 필요한 시간 τ^* 는 $\eta = (1/4 + 1/\epsilon)^{1/2}$ 와 $\beta = \ln((2\eta+1)/(2\eta-1))$ 라 정의하면 식 (16)과 같이 주어지며 반지름과 시간의 관계에

대해 식 (17)과 같은 관계를 얻게 된다.

$$\tau_c^* = \frac{\tau_c \beta}{\epsilon \eta} \quad (16)$$

$$Y = \frac{1}{2} + \frac{2\eta}{1 + \exp(\beta(2t_c / \tau_c^* - 1))} - \eta \quad (17)$$

Fig. 3은 표면적 증대 계수가 증가할수록 기존 SCM에 비해 반응 종결 시간 τ_c^* 는 감소하며 반지름은 더 빠른 속도로 감소한다는 것을 보여주는데 이러한 현상은 표면적이 증가할수록 반응이 빨리 진행된다는 사실과 일치한다. 표면적 증대효과가 고려된 CCM의 개시, 진행, 종료단계는 다음과 같다.

개시단계 : $t/\tau < 1-w$

$$1 - X(t) = Y_c^3 + 3 \int_{Y_c}^1 [1 - X_g(Y, t)] Y^2 dY \quad (18)$$

진행단계 : $1-w < t/\tau < w$

$$1 - X(t) = Y_c^3 + 3 \int_{Y_c}^{Y_a} [1 - X_g(Y, t)] Y^2 dY \quad (19)$$

종료단계 : $w < t/\tau < 1$

$$1 - X(t) = 3 \int_0^{Y_a} [1 - X_g(Y, t)] Y^2 dY \quad (20)$$

주어진 시간 t 에서 $X_g(Y, t) = X_i$ 에 해당하는 반지름 Y_c 와 $X_g(Y, t) = 1$ 에 해당하는 반지름 Y_a 는 아래와 같이 해석적으로 표현할 수 있다.

$$Y_c = \frac{1}{2} + \frac{2\eta}{1 + \exp\left(\beta\left(\frac{2t}{w\tau} - 1\right)\right)} - \eta \quad (21)$$

$$Y_a = \frac{1}{2} + \frac{2\eta}{1 + \exp\left(\beta\left(\frac{2}{w}\left(\frac{t}{\tau} - (1-w)\right) - 1\right)\right)} - \eta \quad (22)$$

각 단계에서의 전체적인 전환율을 계산하는데 필요한 결정립에서의 미전환율 $1 - X_g(Y, t)$ 는 다음과 같다.

$$1 - X_g(Y, t) = (1 - X_i) \left(1 - \frac{1}{1-w} \left(\frac{t}{\tau} - \frac{t_c}{\tau_c} w \right) \right)^3 \quad (23)$$

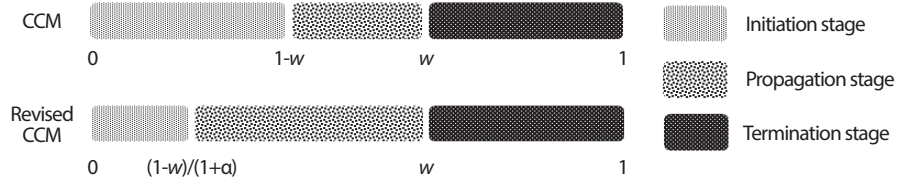


Fig. 5. Time domains for three reaction stages of CCM and Revised CCM.

위 식을 계산하는데 필요한 t_c 의 표현식은 식 (17)로부터 아래와 같이 얻어진다.

$$t_c = \frac{1}{2} \tau_c^* \left(1 + \frac{\ln(2\eta + 1 - 2Y) - \ln(2\eta - 1 + 2Y)}{\beta} \right) \quad (24)$$

Fig. 4는 표면적 증대 효과가 식 (18)-(20)을 통해 얻어지는 전환율의 변화속도를 조절할 수 있음을 보여준다. ε 가 증가할수록 곡선의 S 형태는 더욱 선명해지므로 Fig. 1에 나타난 기존 CCM의 한계를 극복하고 실험 자료의 거동과 가까운 결과를 얻게 하는 것을 가능하게 한다.

3.2 가변 결정립 전환 시간

기존 CCM에서는 모든 결정립들의 산화반응 소요시간 τ_g 는 결정립 위치에 관계없이 동일하다고 간주되나 실제로는 이러한 소요시간은 위치에 따라 달라질 수 있다. 초기 고체 입자 표면의 결정립들 주위에는 내부의 결정립들에 비해 기체 침투를 저해할 생성물 층이 없어 상대적으로 산화가 원활히 잘 진행될 가능성이 높으므로 고체 입자 내부의 결정립의 산화소요시간은 표면 결정립에서의 소요시간보다 증가하게 된다. 즉 반응이 진행될수록($Y \rightarrow 0$) 결정립의 산화반응시간은 증가하게 되며 이를 수학적으로 간단히 표현하면 아래식처럼 나타낼 수 있다.

$$\tau_g = \tau_{g0}(1 + \alpha(1 - Y)) \quad (25)$$

τ_{g0} 는 $Y = 1$ 일 때의 고체 입자 표면에서의 결정립 초기 산화소요시간을 의미하며 α 는 양의 값을 지니는 상수이다. 위 식을 도입하면 개시, 진행, 종료단계의 구간이 Fig. 5처럼 바뀌게 되어 개시단계의 구간은 $(1-w)/(1+\alpha)$ 로 종료단계의 $(1-w)$ 보다 작아지게 된다. 이러한 가정을 도입하면 개시,

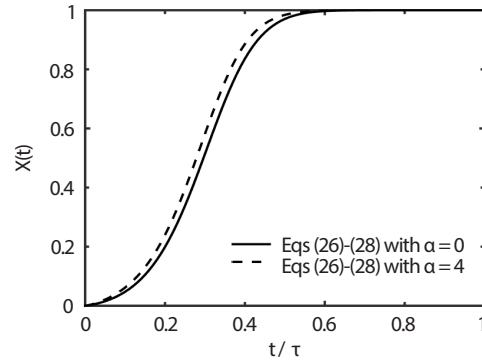


Fig. 6. Comparison of conversion curves predicted by CCM and Eqs (26)-(28) for $\alpha = 4$ ($X_i = 0.5$, $\varepsilon = 100$, $w = 0.75$).

진행, 종료단계의 전환율에 대해 다음과 같은 식을 얻게 된다.

개시단계 : $t/\tau < (1-w)/(1+\alpha)$

$$1 - X(t) = Y_c^3 + 3 \int_{Y_c}^1 [1 - X_g(Y, t)] Y^2 dY \quad (26)$$

진행단계 : $(1-w)/(1+\alpha) < t/\tau < w$

$$1 - X(t) = Y_c^3 + 3 \int_{Y_c}^{Y_a} [1 - X_g(Y, t)] Y^2 dY \quad (27)$$

종료단계 : $w < t/\tau < 1$

$$1 - X(t) = 3 \int_0^{Y_a} [1 - X_g(Y, t)] Y^2 dY \quad (28)$$

주어진 시간 t 에서 $X_g(Y, t) = X_i$ 에 해당하는 반지름 Y_c 는 식 (21)과 동일하나 $X_g(Y, t) = 1$ 에 해당하는 반지름 Y_a 는 아래의 비선형방정식을 풀어서 결정된다.

$$Y_a = \frac{1}{2} + \frac{2\eta}{1 + \exp\left(\beta\left(\frac{2}{w}\left(\frac{t}{\tau} - (1-w) + \frac{\alpha(1-w)}{1+\alpha} Y_a\right) - 1\right)\right)} - \eta \quad (29)$$

Table 1. Comparisons of three models in describing UO₂ sphere oxidation behavior

Temperature (K)	AARD (%) ^a		
	NG Model	ACR Model	Revised CCM
599 ^b	13.5	18.4	8.0
624	21.4	20.1	17.4
649	9.6	8.7	5.7
672	11.6	10.8	7.9

$$^a AARD (\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| 1 - \frac{X_i^{calc}}{X_i^{exp}} \right|$$

^b 559K in Fig. 5 of Ref [11] but corrected to 599 K based on the evaluation of data in Figs. 14 and 15 of the same reference.

각 단계에서의 전체적인 전환율을 계산하는데 필요한 결정립에서의 미전환율 $1-X_g(Y, t)$ 는 아래와 같으며 계산에 필요한 t_c 의 표현식은 식 (24)와 동일하다.

$$1 - X_g(Y, t) = (1 - X_i) \left(1 - \frac{(1 + \alpha)}{(1 - w)(1 + \alpha(1 - r))} \left(\frac{t}{\tau} - \frac{t_c}{\tau_c} w \right) \right)^3 \quad (30)$$

결정립 가변 산화소요시간 가정을 도입하게 되면 결정립 동일 산화시간을 고려했을 때와 비교할 때 전체적인 전환율이 증가할 것으로 예상되는데 이는 초기 결정립들의 산화소요시간이 Fig. 5처럼 감소하게 되어 주어진 시간에서의 결정립들의 산화가 빨리 진행되는 효과를 가져온다. Fig. 6은 초기 결정립 산화소요시간이 최종 결정립 산화시간의 1/5에 해당한다고 가정했을 때($\alpha = 4$)의 전환율은 동일 결정립 산화시간 조건에서 계산된 전환율($\alpha = 0$)보다 증가하는 것을 보여주는데 이를 통해 결정립 가변 산화소요시간의 도입은 전환율 증가에 기여하는 것을 알 수 있다.

4. 결과 및 토의

Fig. 4에서 보여지듯이 개선된 CCM은 기존 CCM에 비해 전환율의 증가속도를 조절할 수 있어 여러 형태의 sigmoid 거동을 묘사하는데 유연할 것으로 판단된다. 개선된 모델은 기존 모델이 요구하는 매개변수인 X_i, w, τ 외에도 ϵ 와 α 를 추가로 필요로 하는데 이러한 매개변수들은 일반적으로 실험 데이터와의 회귀 분석을 통해 결정될 수 있으나 모델 개발의 관점에서 회귀분석에 의해 결정될 매개변수들을 가능한

최소화하는 것은 바람직하다. 몇몇 매개변수들은 물리적인 현상과 관계를 지니므로 다음과 같은 가정을 통해 X_i 와 ϵ 값을 고정하였다.

- A. UO₂는 중간생성물인 U₃O₇을 거쳐 최종생성물인 U₃O₈으로 전환된다.
- B. 최종 결정립 산화소요시간은 초기 결정립 산화소요시간에 비해 10배가 증가한다.

가정 A를 통해 $X_i = 0.57$ [8], 가정 B를 통해서 $\alpha = 9$ 가 결정되며 이 값들은 모든 계산에 공통적으로 적용된다.

개선된 CCM의 UO₂ 구형입자의 산화거동 해석 및 성능 평가를 위해서 각 온도별 실험자료에 대해 sigmoid 거동을 보이는 것으로 알려진 핵중성장(Nucleation and Growth, NG)모델과 자촉매반응(AutoCatalytic Reaction, ACR)모델들을 사용하여 비교하였다[5]. 두 모델은 각각 두 개의 매개변수를 필요로 하며 수학적 표현식은 아래와 같다.

$$X_{NG}(t) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\lambda} \right)^k \right] \quad (31)$$

$$X_{ACR}(t) = \exp \left[- \exp \left(- \frac{t - \theta}{b} \right) \right] \quad (32)$$

실험자료로 UO₂ 구형입자에 대한 산화거동자료를 사용하였으며[11] 각 온도에서의 실험자료에 대해 편차를 최소화하도록 최적화된 각 모델들의 매개변수들은 Table 1에, 각 모델들의 계산값과 실험값과의 차이는 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Optimized model parameters

Temperature (K)	NG Model		ACR Model		Revised CCM		
	λ	k	θ	b	τ	w	ε
599 ^a	327	3.123	115	250	1469	0.486	330.6
624	185	3.468	36	148	567	0.73	348.9
649	74	2.432	29	54	502	0.316	89.0
672	45	2.319	17	32	302	0.312	75.7

^a 559 K in Fig. 5 of Ref [11] but corrected to 599 K based on the evaluation of data in Figs. 14 and 15 of the same reference.

Table 2에서 보여지듯이 개선된 CCM은 모든 온도에서 실험 자료들을 가장 잘 묘사하는 것으로 보여진다. 각 모델들에 의한 계산결과들을 Figs. 7 - 10에 비교하였으며 624 K를 제외한 모든 온도에서 NG Model로 계산된 전환율은 반응 시간이 증가할수록 가장 급격히 증가하는 경향을 보이나 ACR Model의 경우 실험값 대비 상대적으로 완만하게 증가하는 경향을 보이며 개선된 CCM로 계산된 전환율은 두 모델의 사이에서 위치함으로 실험값들을 잘 묘사하는 경향을 보여준다. 매개변수 관점에서 개선된 CCM의 매개변수는 총 3개로 NG Model 및 ACR Model의 2개보다 많으며 모델의 정확성은 상당수 이러한 매개변수의 증가에 기인한다고 판단된다. 624 K의 경우 세 모델 모두 큰 오차를 보여주며 경향성 또한 다른 온도에서의 결과들과 다르므로 이 온도에서의 실험 데이터의 신뢰성에 대한 추가적인 평가가 필요하다고 판단된다.

모델의 실험자료 재현성이 모델의 성능을 파악하는 정량적인 지표가 된다면 모델의 매개변수들은 모델이 기초한 물리적인 가정들을 평가하는 근거가 될 수 있다. 전체적인 반응 종결시간 τ 는 온도가 증가할수록 산화반응속도의 증가로 인하여 감소할 것으로 예상되는데 Table 2도 동일한 경향을 보여준다. 산화반응에 관여하는 활성화 에너지값은 다음과 같이 얻을 수 있다. 식 (6)을 재배열하면 결정립에서의 반응속도상수 k_g 는 아래의 관계식을 지닌다.

$$\ln(k_g) = -\ln(\tau_g) + \ln\left(\frac{\rho_g r_g}{C_{Ag}}\right) \quad (33)$$

반응이 100% 전환될 때의 결정립에서의 산화소요시간은 $\tau_g(Y = 1) = (1-w)\tau$ 이며 반응 속도 상수는 아레니우스 식에

의해 다음과 같은 온도의존성을 지닌다.

$$k_g = k_{g0} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (34)$$

여기서 k_{g0} 는 결정립에서의 반응 충돌빈도상수이며 E_a 는 활성화 에너지이고 R 은 기체상수이며 T 는 절대온도를 의미한다. 식 (33)의 우변항의 두번째 항들의 온도 의존성을 무시하면 $-\ln(\tau_g)$ 대 $-1/T$ 를 선형 회귀분석하여 (624 K에서의 값은 실험값의 신뢰도 문제로 제외되었음) 약 57.6 kJ·mol⁻¹의 활성화 에너지 값을 얻게 된다. 이 값은 ACR 모델을 적용했을 때의 활성화 에너지인 48.57 kJ·mol⁻¹보다 크며[5] Kang등이 측정한 값[13]을 기준으로 100% 전환되었을 때의 외삽값인 활성화 에너지값 68 kJ·mol⁻¹에 상대적으로 근접하는 것을 볼 때 본 연구에서 구한 τ 의 온도의존성과 물리적인 의미는 적절하다고 판단된다.

식 (15)에 새롭게 도입된 표면적 증대 효과는 온도가 증가할 때 파편화가 더 가속화 되어 증가할 것으로 예상되었으나 Table 2에서 보여지듯이 오히려 감소하는 경향을 보여준다. 이러한 경향은 온도가 증가할수록 U₃O₈ 산화분말의 평균 입자 크기가 증가한다는 실험적인 관찰과 부합할 수 있는데[14] 즉 온도가 증가할수록 파편화가 적게 진행되어 분말화되는 입자들의 평균 크기가 증가하며 온도가 감소할수록 파편화가 원활하게 진행되면 표면적들이 작은 크기로 파쇄되어 이로 인하여 분말화되는 입자들의 평균 크기는 감소하게 된다. 그러한 면에서 본 연구에서 도입된 표면적 증대 효과는 실험적인 현상과 어느정도 부합하는 물리적 의미를 지닌다고 판단된다.

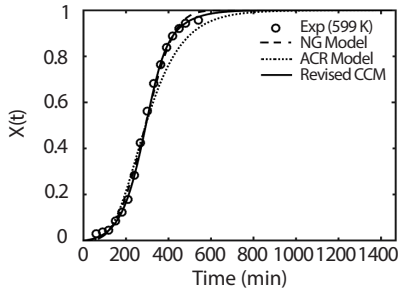


Fig. 7. Comparison of conversion curves optimized by NG model, ACR model and Revised CCM at 599 K.

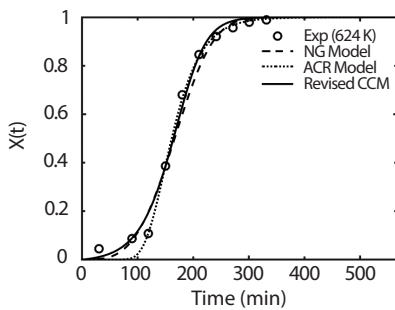


Fig. 8. Comparison of conversion curves optimized by NG model, ACR model and Revised CCM at 624 K.

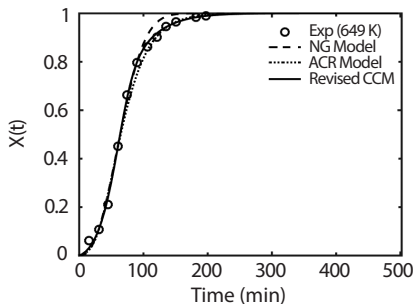


Fig. 9. Comparison of conversion curves optimized by NG model, ACR model and Revised CCM at 649 K.

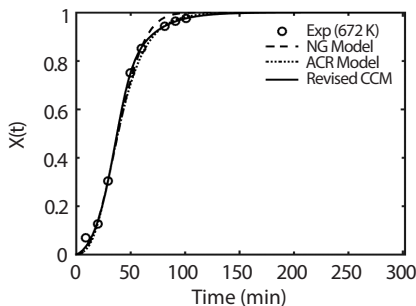


Fig. 10. Comparison of conversion curves optimized by NG model, ACR model and Revised CCM at 672 K.

5. 결론

본 연구에서는 UO_2 산화거동을 모사하기 위해 기존의 CCM에 파편화효과로 인한 표면적 증대 효과 및 결정립 가변 전환시간 개념을 도입하였으며 개선된 모델은 전환율의 변화속도를 조절할 수 있음을 보였다. NG 및 ACR 모델과의 비교를 통해 개선된 CCM은 실험자료를 가장 잘 근사하게 나타내었으며 모델의 매개변수들은 물리적인 현상들과 부합하는 경향을 지니고 있음이 밝혀졌다.

개선된 CCM과 계산 비교에 사용된 NG 및 ACR 모델과의 주된 차이는 전자의 경우 산화반응 종료시간이 τ 로 주어져 있으나 후자의 경우 지수항의 감소현상으로 인해 그러한 시간이 명확히 주어지지 않다는 데 있다. 본 연구에서 사용된 실험자료들의 전환율은 모두 99% 이하로 측정된 것들을 고려하면 계산된 산화종료시간 τ 값과 실제 반응 종료시간 사이의 차이를 정확히 평가하는데 한계가 있으므로 99% 이상의 전환율 및 해당시간을 포함하는 실험자료들이 존재한다면 그러한 자료들은 개선된 모델의 UO_2 산화 거동 적합성을 전제적으로 평가하는데 도움이 될 것으로 판단된다. 개선된 모델은 여러 형태의 고체 입자들에 적용될 수 있는 유연성을 지니므로 모델의 포괄적인 성능 평가를 위해 UO_2 펠렛의 산화거동으로의 적용성 평가 연구를 추가로 진행할 예정이다.

감사의 글

이 논문은 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다.(원자력기술개발사업, NRF-2017M2A8A5015075)

REFERENCES

- [1] D.G. Boase and T.T. Vandergraaf, "The Canadian Spent Fuel Storage Canister: Some Materials Aspects", Nucl. Technol., 32(1), 60-71 (1977).
- [2] T.G. Stanford, Mathematical modeling of the voloxidation process. Final Report, South Carolina Univ. Report,

- DOE/ET/00944-1 (1979).
- [3] L. Quemard, L. Desgranges, V. Bouineau, M. Pijolat, G. Baldinozzi, N. Millot, J.C. Niepce, and A. Poulesquen, "On the origin of the sigmoid shape in the UO₂ oxidation weight gain curves", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29(13), 2791-2798 (2009).
- [4] J.W. Choi, R.J. McEachern, P. Taylor, and D.D. Wood, "The effect of fission products on the rate of U₃O₈ formation in SIMFUEL oxidized in air at 250°C", *J. Nucl. Mater.*, 230(3), 250-258 (1996).
- [5] B.H. Park and C.S. Seo, "A semi-empirical model for the air oxidation kinetics of UO₂", *Korean J. Chem. Eng.*, 25(10), 59-63 (2008).
- [6] S.M. Jeong, K.C. Kwon, B.H. Park, and C.S. Seo, "A Kinetic study of the oxidation of uranium dioxide", *React. Kinet. Catal. Lett.*, 89(2), 269-275 (2006).
- [7] J.I. Ryu and S.M. Woo, "A new gas-solid reaction model for voloxidation process with spallation", *Nucl. Eng. Technol.*, 50(1), 145-150 (2018).
- [8] J.Y. Park and O. Levenspiel, "The Crackling Core Model for the reaction of solid particles", *Chem. Eng. Sci.*, 30(10), 1207-1214 (1975).
- [9] J.Y. Park, "Optimum Operating Cycle for Systems with Deactivating Catalyst and the Reaction of Solid Particles", Ph.D. Thesis, Oregon State University (1976).
- [10] P. Lefort, J. Demaison, and M. Billy, "Comportement du nitrure cubique δ en atmosphere d'oxygene", *Mater. Res. Bull.*, 14(4), 479-486 (1979).
- [11] K.T. Harrison, C. Padgett, and K.T. Scott, "The kinetics of the oxidation of irradiated uranium dioxide spheres in dry air", *J. Nucl. Mater.*, 23(2), 121-138 (1967).
- [12] S. Yagi and D. Kunii, "Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds", *Symp. (Int.) Combust.*, 5(1), 231-244 (1955).
- [13] K.H. Kang, S.H. Na, K.C. Song, S.H. Lee, and S.W. Kim, "Oxidation behavior of the simulated fuel with dissolved fission products in air at 573-873 K", *Thermochim. Acta*, 455(1-2), 129-133 (2007).
- [14] M. Iwasaki, T. Sakurai, N. Ishikawa, and Y. Kobayashi, "Oxidation of UOM₂ Pellets in Air", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 5(12), 652-653 (2012).