

## 중성자 회절 Line Broadening을 이용한 모의 DUPIC 핵연료 분말의 결정 크기 분석

### Analysis of Crystallite Size of Simulated DUPIC Fuel Powders by Neutron Diffraction Line Broadening

류호진, 강권호, 양명승, 한영수, 최용남

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

#### 요 약

중성자 회절 line broadening법을 이용하여 모의 DUPIC 핵연료 분말의 결정크기를 측정하였다. 모의 DUPIC 핵연료 제조를 위하여 천연  $UO_2$  분말을 이용하였으며, 사용후핵연료를 모사하기 위하여 ORIGEN-2 코드를 이용하여 계산된 핵분열 생성물의 함량을 산화물로 환산하여 첨가하였다. 모의 DUPIC 핵연료 분말은 attritor에서 ball-to-powder 무게비 4:1로 장입되어 200 rpm으로 30분, 60분, 120분씩 milling하고  $3 \text{ ton/cm}^2$ 의 압력으로 3g 씩 펠렛으로 성형된 후에 바나듐 캔 안에 4개씩 넣고 회절을 측정하였다. 중성자 회절 측정은 HANARO에 있는 HRPD장치를 이용하였으며, 이때 중성자의 파장은  $1.8348 \text{ \AA}$ 이었으며, 모노크로미터는 Ge(331) 단결정을 사용하였고  $20 \sim 155^\circ$ 범위에서  $2\theta$ 를  $0.05^\circ$  간격으로 측정하였으며 최대 강도는 약 20000 cps였다. Rietveld 정밀화에는 Fullprof 1.9c 코드를 사용하였으며 각 조건에 대하여 반가폭을 구하였다. 중성자 회절 도형의 각 회절 도형에서 fitting 방법으로 구한 반가폭을 이용하여 convolution 법을 사용하였을 때 신뢰도를 높인 결정크기 분석이 가능하였다. 각 회절 도형의 Voigt 함수 fitting을 통해 Warren-Averbach법으로 결정크기를 측정한 결과가 가장 신뢰도가 높은 방법인 것으로 판단된다.

#### Abstract

The crystallite sizes of simulated DUPIC fuel powders were measured by the neutron diffraction line broadening method. The amount of fission products in spent fuels was calculated by the ORIGEN-2 code and the oxides of stable isotopes were added into natural uranium oxide. The mixed  $UO_2$  and fission product oxides powders were dry-milled in an attritor with a rotation speed of 200rpm, ball-to-powder ratio of 4:1 for 30, 60, and 120 minutes. The simulated DUPIC fuel powders were compacted into pellets under a pressure of  $3 \text{ ton/cm}^2$  and 4 pellets were stacked in a vanadium can for neutron diffractometry by the HRPD in HANARO. The wavelength of neutron beam was  $1.8348 \text{ \AA}$ , and the monochromator was Ge(331) single crystal. The diffraction patterns were obtained from  $20$  to  $155^\circ$  by  $2\theta$  interval of  $0.05^\circ$ , and the maximum intensity was about 20000 cps. Fullprof 1.9c code was used for the Rietveld refinement and the full-width-at-half-maximum(FWHM) was obtained. A more reliable result of crystallite size was obtained by Cauchy-Gaussian convolution method using the FWHM from fitting of each diffraction profile. The most reliable result was the fitting by the Voigt function and Warren-Averbach deconvolution method.

## 1. 서론

DUPIC 핵연료는 경수로 사용후핵연료에 남아있는 핵분열성 물질을 중수로에 재활용하여 우라늄 자원을 절약하고 사용후핵연료 누적량을 절감하고자 하는 핵연료 주기기술로서, 플루토늄의 분리추출을 포함하지 않는 건식 재가공법을 사용하고 있는 핵비확산성 핵연료이다[1]. 모의 DUPIC 핵연료는 방사능이 높은 DUPIC 핵연료의 소결거동 및 물성을 분석하기 위하여 사용후핵연료에 존재하는 핵분열 생성물인 Zr, Mo, Nd, Ru, Ce 등의 원소들을 천연  $UO_2$  에 첨가하여 milling, 압분, 소결 공정을 통해 제조된다[2]. 모의 DUPIC 핵연료는 기존의  $UO_2$  핵연료와는 달리 3wt% 정도의 첨가원소들을 포함하고 있으며, 이들 원소들이  $UO_2$  기지에 균일하고 미세하게 분포하도록 milling 공정을 수행하게 된다. Milling 공정에 의해 모의 DUPIC 핵연료 분말은 미세하게 분쇄되어 결정크기가 수십 나노미터 정도로 감소하게 된다. 본 연구에서는 milling 시간에 따른 모의 DUPIC 핵연료 분말의 결정크기를 평가하고자 하였으며, 회절 line broadening법을 이용한 결정크기 분석법을 확립하고자 하였다.

회절 line broadening법은 Scherrer에 의해 제시된 방법으로서 분말의 결정크기를 측정하는 데 널리 사용되고 있는 방법이며 결정크기(D)는 아래와 같이 파장( $\lambda$ )과 회절선폭( $\beta$ ) 및 회절각도( $\theta$ )의 함수로 표현된다[3].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

이때 상수인 K 값은 회절선폭으로 반가폭(FWHM)을 사용할 경우 0.9이며, 적분폭(integral breadth)을 사용할 경우 1이 된다. Stokes 는 관찰된 broadening의 함수를  $h(x)$ 라 할 때 아래와 같이 재료 구조적 broadening인  $f(x)$ 와 장치에 의한 broadening인  $g(x)$ 의 convolution으로 표현된다고 보고하였다[4].

$$h(x) = g(x) * f(x) \quad (2)$$

따라서 결정크기를 측정하기 위해서는  $h(x)$ 로부터  $f(x)$ 를 분리하기 위해 아래와 같이 Fourier deconvolution을 이용하여야 하며 이를 Stokes deconvolution 법이라 한다.

$$H(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} h(x) e^{2\pi i x \zeta} dx \quad (3)$$

$$G(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(x) e^{2\pi i x \zeta} dx$$

$$F(\zeta) = \frac{H(\zeta)}{G(\zeta)}$$

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\zeta)}{G(\zeta)} e^{-2\pi i x \zeta} d\zeta$$

Stokes deconvolution법은 회절 형상 함수에 대한 가정이 들어있지 않아 수학적으로는 정밀하지만 회절선의 중첩이 심할 때나 broadening이 약할 때 오차가 커지는 단점이 있다. 따라서 각 broadening 함수들을 Gaussian 또는 Cauchy(Lorentzian) 등 특정한 모양을 가지는 함수로 가정하여 이때의 반가폭들의 관계를 이용하는 방법을 profile fitting 법이라 한다[5]. 만일  $g(x)$ 와  $f(x)$ 가 모두 Cauchy 함수라면 반가폭은 아래와 같은 관계를 가지게 된다.

$$\beta_{hC} = \beta_{gC} + \beta_{fC} \quad (4)$$

Williamson과 Hall은 위와 같은 관계를 이용하여  $\beta \cos \theta / \lambda$  와  $2 \sin \theta / \lambda$ 의 그래프를 그렸을 때 기울기와 y 절편으로부터 결정크기와 변형률을 구할 수 있었으므로 이러한 그래프를 Williamson-Hall plot이라 한다[6]. 또한 두 함수가 모두 Gaussian 함수라면 반가폭은 아래와 같은 관계를 가지게 된다.

$$\beta_{hC}^2 = \beta_{gC}^2 + \beta_{fC}^2 \quad (5)$$

지금까지의 연구결과에 의하면 장치에 의한 broadening은 Gaussian 함수로 근사되며, 재료 구조적 broadening은 결정크기에 의한 broadening과 변형률에 의한 broadening의 효과가 중첩되어 있다. 이때에 결정크기에 의한 broadening은 Cauchy 함수이고, 변형률에 의한 broadening은 Gaussian 함수를 따르는 것으로 알려져 있다. 따라서  $f(x)$ 의 반가폭을 식(5)를 이용하여 구한 후  $(\beta/\tan\theta)^2$  과  $(\beta/\tan\theta\sin\theta)$ 의 관계식의 그래프를 그려서 이때의 기울기와 y 절편으로부터 결정크기와 변형률을 구하는 것이 일반적인 방법이다[7].

특히 중성자 회절은 X선 회절에 비하여 1000배 정도 투과도가 좋으며 X선에 비해 산소원자의 산란강도가 강하여 산소원자의 위치에 대한 정보를 얻을 수 있는 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 중성자 회절을 이용하여 회절 line broadening을 해석하고 이로부터 모의 DUPIC 핵연료의 결정크기를 분석하고 신뢰성있는 결정크기 분석방법을 도출하고자 하였다.

## 2. 실험방법

모의 DUPIC 핵연료 제조를 위하여 ADU(ammonium diuranate) 공정으로 제조된 천연  $UO_2$  분말을 이용하였으며, 가압경수로(LWR)에서 27,300 MWd/tU 정도 연소된 후 방출된 사용후핵연료를 모사하기 위하여 ORIGEN-2 코드를 이용하여 첨가될 핵분열 생성물의 함량을 계산하였다. 이때 Cs, Rb, I, Xe, Kr 등 휘발성 물질이나 기체상은 배제하고 함량이 높은 15개의 원소를 선정하여 산화물로 환산하여 첨가하였다.  $UO_2$  분말과 핵분열생성물 분말은 turbular mixer에서 혼합된 후, 직경 3mm  $ZrO_2$  ball과 함께 ball-to-powder 무게비 4:1로 장입되어 PCA 용액을 사용하지 않고 attrition milling을 200 rpm으로 30분, 60분, 120분 수행하였다. 모의 DUPIC 핵연료 분말은 3 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 3g 씩 압분하여 펠렛으로 성형한 후에 마나둠 캔 안에 4개의 펠렛을 쌓아 넣고, 중성자 회절을 측정하였다. 중성자 회절 측정은 HANARO에 있는 HRPD(hige resolution powder diffractometer) 장치를 이용하였으며, 이때 중성자의 파장은 1.8348 Å이었으며, 모노크로미터는 Ge(331) 단결정을 사용하였고, 5°간격으로 설치된 32개의  $He^3$  검출기를 사용하여 20 ~ 155°범위에서 2θ를 0.05° 간격으로 측정하였다. 이때 최대 강도는 약 20000 cps였고 Rietveld 정밀화에는 Fullprof 1.9c 코드를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 milling 시간에 따른 중성자 회절 도형을 나타낸 것이다. 중성자 회절 장비에 의한 broadening 효과를 제거하기 위해 필요한 표준 시편으로는 1700°C에서 4시간 소결한 모의 DUPIC 핵연료 소결체를 사용하였다. 결정립 크기가 5 $\mu$ m 이상인 표준 시편에 비하여 milling 된 분말은 회절이 일어나는 각도에서의 회절선의 폭이 넓어지는 broadening 현상이 관찰되고 있다.

회절 도형의 broadening으로부터 결정크기를 구하기 위해서는 각 회절선의 반가폭(FWHM)을 구하는 것이 필요하다. 모의 DUPIC 핵연료에 대한 중성자 회절 도형에 대해 Rietveld 정밀화법을 통하여 구조인자를 구할 수 있었으며 Table 1과 같이 각 회절선의 반가폭도 구할 수 있었다. Rietveld 법은 Rietveld(1969)에 의해 제시된 구조 정밀화 분석법으로서 whole powder pattern fitting method라고도 불리운다. Bragg 회절과 background 정보를 최소자승법으로 최적 근사하여 격자상수, 원자위치, 원자충진도를 정산하는 방법이다[8]. 본 연구에서 Rietveld 정밀화를 위해 사용된 코드는 프랑스의 CEA에서 개발한 Fullprof 1.9c 였으며 이때에 회절 도형의 형상함수로 아래와 같이 Lorentzian 함수와 Gaussian 함수가 대수적으로 구성된 pseudo-Voigt 함수를 사용하였다.

$$pV = hL + (1-h)G \quad (6)$$

Fig. 2는 모의 DUPIC 핵연료의 중성자 회절도형을 Rietveld 정밀화법을 통해 fitting 한 결과를 보여주는 그림이다. Fig. 2(b)과 같이 92.3 ~ 99.3° 사이를 확대하여 보면 fitting 곡선이 회절도형을 잘 따라가는 것을 알 수 있다. Rietveld 정밀화를 수행한 결과, Bragg R-factor는 1.54,  $R_{wp}$ : 8.09%,  $\chi^2$ : 2.44 로서 충분한 정밀화를 얻을 수 있었다.

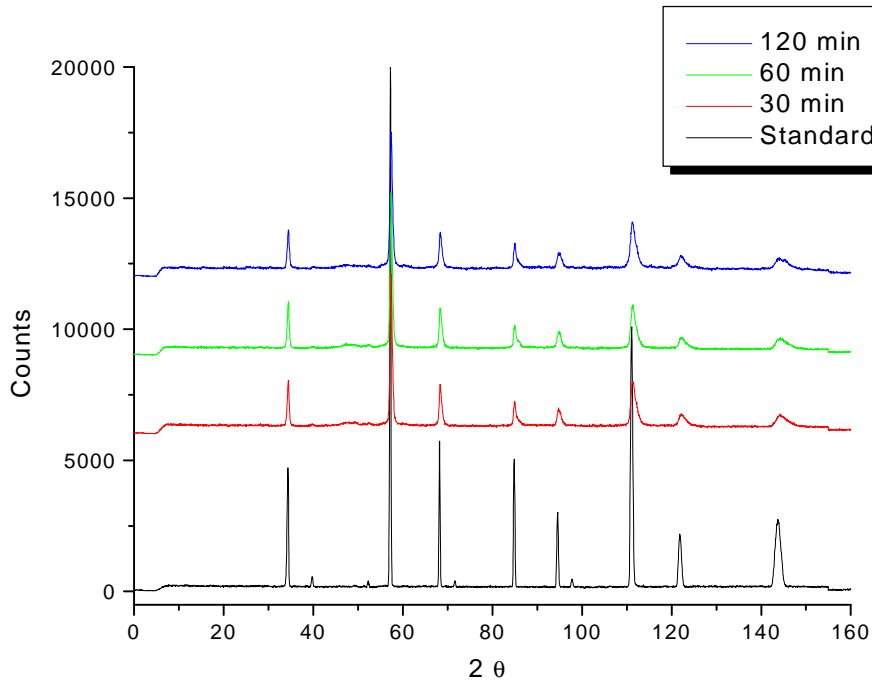


Fig. 1. Neutron diffraction patterns of simulated DUPIC fuel with milling time.

Table 1. The result of Rietveld refinement of simulated DUPIC fuel powder.

hkl	Mult	D(A)	2q	HW	lobs	lcalc	io-ic
111	8	3.157395	33.779	0.357556	1835.1	1817.9	17.2
200	6	2.734385	39.202	0.340852	141.5	157.9	-16.4
220	12	1.933502	56.644	0.300544	6252.3	6235.5	16.8
311	24	1.648896	67.602	0.293135	1755.5	1712.2	43.3
222	8	1.578697	71.049	0.295135	70.9	65.4	5.6
400	6	1.367192	84.279	0.328018	1797.5	1792.9	4.6
331	24	1.254622	93.964	0.382135	1192.7	1210.4	-17.7
420	24	1.222854	97.203	0.406696	128.9	114.2	14.6
422	24	1.116308	110.516	0.547403	6165.4	6029.9	135.6
511	24	1.052465	121.284	0.721454	1220.6	1188.2	32.4
333	8	1.052465	121.284	0.721454	406.9	396.1	10.8
440	12	0.966751	143.190	1.409705	3889.0	3957.6	-68.7

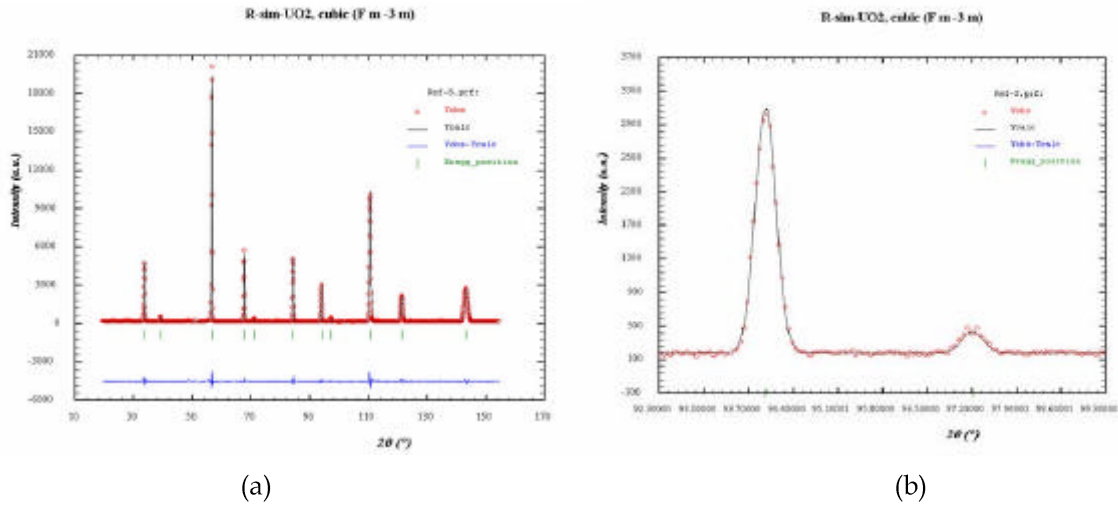


Fig. 2. (a) Rietveld refinement of a neutron diffraction pattern of a simulated DUPIC fuel. (b) An enlarged image showing the Rietveld refinement at  $2\theta$  from  $92.3^\circ$  to  $99.3^\circ$  in a neutron diffraction pattern of a simulated DUPIC fuel.

Rietveld 법의 널리 알려진 유용함에도 불구하고 이에 의해 구해진 반가폭을 이용하여 결정크기를 구하는 Williamson-Hall plot을 그렸을 때 기울기가 일직선으로 나타나지 않는 문제가 발생하였다. 이는 Fullprof 코드가 결정크기나 변형률을 고려하지 않고 전체 회절선을 함께 근사하기 때문에 발생하는 문제라고 판단된다. 최근들어 Lutterrotti 등에 의해 결정크기와 변형률을 고려한 Rietveld 분석 코드들이 개발되고 있으므로 이의 적용이 필요한 시점이다[9].

따라서 본 연구에서는 회절선 각각을 분리하여 수치해석 프로그램을 사용하여 반가폭을 개별적으로 구하는 방법으로 결정크기를 구하고자 하였다. Fig. 3는 높은 강도를 나타내는 (111), (220), (311), (420) 회절선들을 개별적으로 근사하여 구한 반가폭을 이용하여 장치에 의한 broadening을 Gaussina 함수로 분리한 후에 도시한 Williamson-Hall plot이다. Fig.3(a)는 결정크기 효과와 변형률 효과가 모두 Gaussian 함수라고 가정한 것이고, Fig.3(b)는 결정크기는 Cauchy 함수, 변형률 효과는 Gaussian 함수라고 가정한 결과이다. 각 회절선에서 구한 반가폭에 해당하는 데이터들이 일직선으로 근사됨을 알 수 있다.

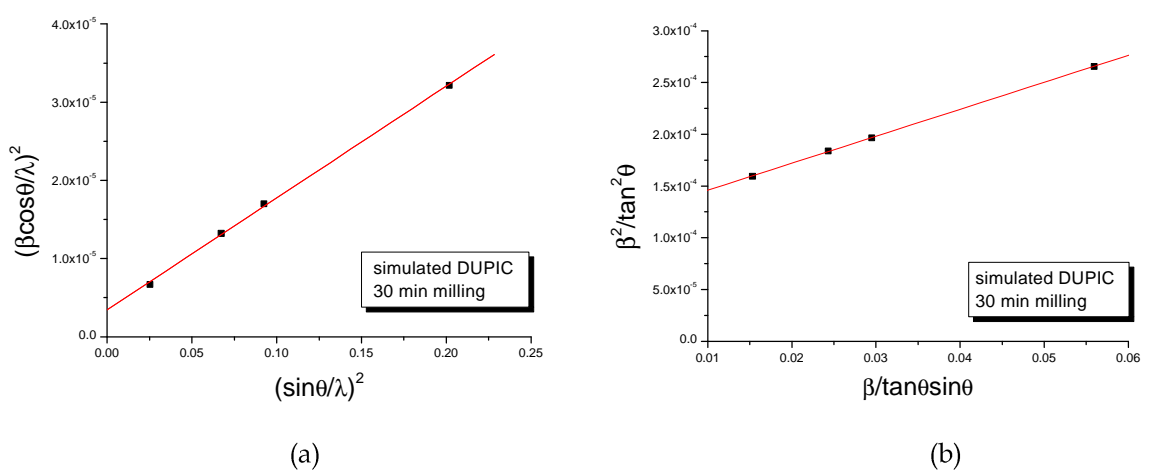


Fig. 3. Hall-Williamson plot of a simulated DUPIC fuel powders milled for 30 min by profile fitting using (a) Gaussian-Gaussian relation and (b) Cauchy-Gaussian relation.

일반적으로 회절 line broadening 형상 함수로는 Cauchy함수와 Gaussian 함수가 널리 사용되지만 Langford는 보다 정밀한 근사함수로서 아래와 같은 Voigt 함수를 도입하였다[10].

$$I(x) = I(0) \left( \frac{\beta}{\beta_C} \right) \text{Re} \left[ \text{erfi} \left( \frac{\pi^{1/2} x}{\beta_G} + ik \right) \right] \quad (7)$$

Voigt 함수는 Gaussian 함수와 Lorentzian 함수의 convolution으로 이루어진 함수로서, 수치적으로 근사하게 되면, 반가폭이 Gaussian 성분에 의한 것과, Lorentzian 성분에 의한 것을 각각 구할 수 있다. 또한 Voigt 함수의 convolution 역시 Voigt 함수라는 특징을 가지고 있다. 따라서 결정크기에 의한 broadening 효과와 변형률에 의한 broadening 효과를 각각 Voigt 함수라고 가정하면, 재료 구조적 broadening 역시 Voigt 함수가 됨을 알 수 있다. Fig. 5는 (220) 면의 회절선을 Voigt 함수, Gaussian 함수, Lorentzian 함수로 각각 근사한 결과를 나타낸 그림이다. 세 함수 중 Voigt 함수가 0.99487로 가장 높은 근사도를 가지고 있는 것을 알 수 있다.

또한 Warren과 Averbach는 재료 구조적 broadening으로부터 결정크기효과와 변형률 효과를 분리하는 방법을 Fourier 계수를 이용하였다[11]. Warren-Averbach 법은 변형률 효과에 의한 broadening이 Gaussian 분포함수라는 가정이나 평균 변형률이 회절면의 거리와 무관하다는 가정을 사용하지 않기 때문에 보다 정밀한 계산이라고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 최종적으로 각 회절선을 Voigt 함수로 근사하여 재료 구조적 broadening 함수의 Cauchy 성분과 Gaussian 성분을 구한 후 이를 Warren-Averbach법에 대입하여 결정크기를 구하는 방법을 수행하였다. Warren-Averbach 법은 수식적으로 복잡하기 때문에 Balzar가 개발한 BREADTH 라는 코드를 이용하여 계산하였다[12].

Table 2는 convolution fitting으로 계산한 결정크기와 Warren-Averbach법으로 계산한 결정크기를 각각 비교하고 있다. 이론적으로 분석한 바와 같이 Voigt 함수를 이용하여 Warren-Averbach법으로 구한 결정크기가 가장 정밀한 결과를 보여줄 것으로 판단되며 다른 convolution fitting 법과 비교해 볼 때 Cauchy-Gaussian 함수를 이용한 Williamson-Hall plot을 사용한 방법이 Warren-Averbach법과 유사한 결과를 보여주는 것을 알 수 있다. 따라서 이 두 방법 모두 DUPIC 핵연료 분말의 milling 에 따른 결정크기의 분석에 이용될 수 있는 가능성을 보였으며, 단순한 계산에는 Cauchy-Gaussian convolution fitting법을 사용할 수 있으며 보다 정밀한 분석을 위해서는 Warren-Averbach법을 이용하여야 할 것이다.

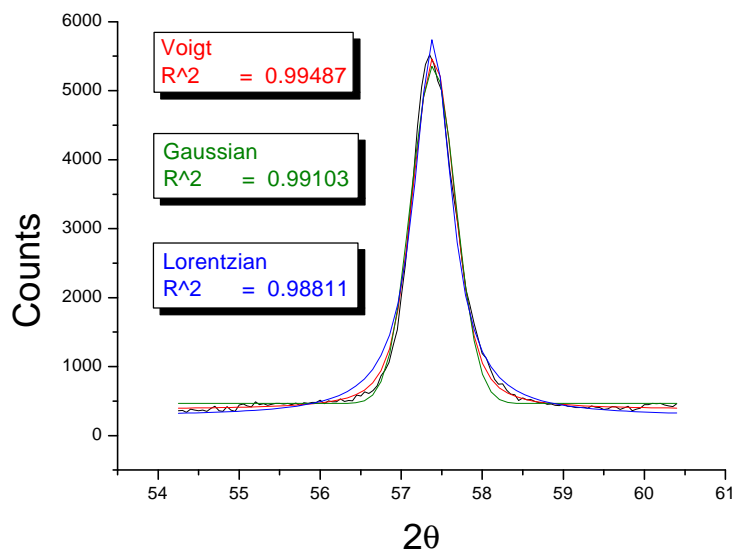


Fig. 4. Fitting curves of a diffraction peak using Voigt, Gaussian and Lorentzian function.

Table 2. The crystallite size of simulated DUPIC powders according to various fitting methods.

Milling time (min)	Crystallite size (nm)		
	Gaussian-Gaussian	Cauchy-Gaussian	Warren-Averbach
30	54.05	70.30	77.4
60	47.02	62.83	70.1
120	41.07	54.28	69.2

#### 4. 결론

- (1) Rietveld 법에서 얻은 반가폭을 이용하였을 때 신뢰도 낮은 결과를 얻었는데 이는 결정크기와 변형량에 의한 broadening을 고려하지 않은 정밀화 때문인 것으로 판단된다.
- (2) 중성자 회절 도형의 각 회절 도형의 fitting법으로 구한 반가폭을 이용하여 profile fitting 법으로 신뢰도를 높인 분석 결과를 얻을 수 있었다.
- (3) 중성자 회절 도형에서 각 회절 profile의 Voigt 함수 fitting을 통해 Warren-Averbach법으로 측정된 결과가 가장 신뢰도가 높은 결정크기 측정 방법인 것으로 판단되며 이 결정크기는 Cauchy-Gaussian profile fitting 법에 의한 결과와 유사하였다.
- (4) 중성자회절에 의한 결정크기와 TEM 및 X선 회절에 의한 결정크기의 비교분석을 통해 회절 line broadening 법의 정밀한 검증이 필요한 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행한 것으로 지원에 대하여 감사드립니다.

#### References

1. J.S. Lee et al., Global '93, Seattle, Washington, 1993.
2. K.H. Kang et al., Metals and Materials, 6(2000)583
3. P. Scherrer, Nachr. Gott. 2(1918)98
4. A.P. Stokes, Proc. Phys. Soc. London, 61(1948)382
5. D. Balzar, J. Appl. Cryst. 25(1992)559
6. G.K. Williamson and W.H. Hall, Acta Met. 1(1953)22
7. H.P. Klug and L.E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, John Wiley and Sons, 1974
8. R.A. Young, The Rietveld Method, Oxford Univ. Press, 1993
9. L. Lutterotti and P. Scardi, J. Appl. Cryst. 23(1990)246
10. J.I. Langford, J. Appl. Cryst. 11(1978)10
11. B.E. Warren and B.L. Averbach, J. Appl. Phys. 21(1950)595
12. D. Balzar, J. Appl. Cryst. 28(1995)244