

Ca-Gd-Ce-Zr-Fe-Al-O 계에서의 석류석 합성

채수천¹⁾ · 장영남¹⁾ · 배인국¹⁾

1. 서 론

고준위 방사성폐기물을 안전하게 처분하기 위하여, borosilicate 혹은 aluminophosphate 유리 등이 고려되어 왔다. 그러나 이러한 유리질 매체는 비정질의 불안정한 상이므로 시간이 경과되면 결정화되어, 핵종의 보유능력이 저하되는 단점이 있다. 따라서 이러한 유리질 매체를 보완할 수 있는 다양한 종류의 결정질 매트릭스가 선진국을 중심으로 연구되어 왔다. 지금까지, 유망한 매질로는 SYNROC을 포함하여, pyrochlore, zircon [(Zr,An)SiO₄], zirconia [(Zr, An)O₂], cubic zirconia [(Zr,Gd,An)O₂], 석류석 [(Y,Gd,An)₃(Al,Ga,An)₅O₁₂] 및 페롭스카이트 [(Y, Gd,An)(Al,Ga)O₃] 등이 있다(Buroakov *et al.*, 2000a; Burakov *et al.*, 2000b; Burakov and Strykanova, 1998; Burakov and Anderson, 1998, Burakov *et al.*, 1999; 채수천 외, 2002a; 장영남 외, 2002; 채수천외, 2003; Chae *et al.*, 2002; Yudintsev *et al.*, 2002).

석류석의 화학 구조식은 A^{VIII}₃ B^{VI}₂[X^{IV}O₄]₃로 표시되며, 특히 4배위 자리를 점하는 [X^{IV}]의 원소에 따라 aluminates (Al³⁺), gallates (Ga³⁺), ferrates (Fe³⁺), silicates (Si⁴⁺), germanates (Ge⁴⁺) 및 vanadates (V⁵⁺) 등으로 나눌 수 있다(Yudintsev, 2001). 이러한 다양한 재질의 석류석 구조를 갖는 매트릭스와 4가 악티나이드의 고용능력에 대한 연구는 고품질의 고화체의 합성을 위하여 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 4가의 악티나이드의 모조제(imitator)로써 Ce을, 그리고 중성자 흡수제로써 Gd을 사용하여, Ca-Gd-Ce-Zr-Fe-Al-O계에서의 석류석에 대한 합성실험을 수행하였고 이들의 상관계 및 특성을 연구하였다.

2. 연구방법

출발물질로는 CaCO₃ (High Purity Chemicals, 4N), Gd₂O₃ (Cerac Co., 3N), CeO₂ (Johnson Matthey, 3N), ZrO₂ (Rare Metallic Co., Ltd., 99.9%), Fe₂O₃ (Rare Metallic Co., 3N), Al₂O₃ (Rare Metallic Co., 3N) 등 순수한 2 성분계 화합물을 정밀저울로 평량하여, 본 연구의 대상물질인 Ca_{1.5}GdCe_{0.5}ZrFe(Fe_xAl_{3-x})O₁₂ (x=0~2)의 조성으로 혼합하였다. 혼합된 시료는 상온에서 400kgf/cm²의 압력으로 성형한 후, 1000~1500℃ 범위에서 반응시켰다. 소결반응은 슈퍼칸탈 (superkanthal) 히터가 장착한 실린더형 전기로에서 20시간동안 실행되었다. 합성된 시료의 상동정을 위하여, 흑연 모노크로메터 (monochrometer)가 부착된 Phillip사 (네덜란드)의 X'pert MPD X-선 분말회절기 (X-ray powder diffractometer, XRD)를 사용하였다. Cu-Kα선 튜브를 사용하였고, 가속전압 및 전류는 각각 40kV 및 30mA이었다.

3. 본 론

Ca-Gd-Ce-Zr-Fe-Al-O계에서 석류석의 합성을 위하여 [Ca_{1.5}GdCe_{0.5}]^{VIII}[ZrFe]^{VI}[Fe_x

주요어 : 고정화, 파이로클로어, 핵종, 재처리

- 1) 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 (chae@kigam.re.kr)
- 1) 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 (crystal@kigam.re.kr)
- 1) 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 (bae@kigam.re.kr)

$Al_{3-x}]^{IV}O_{12}$ ($x=0, 1, 2$)인 조성을 사용하였다. 본 계에서 관찰되는 상으로는 초기물질인 Al_2O_3 , Gd_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 와 더불어 CZO 산화물($Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$; JCPDS card No. 26-341), $CaAl_4O_7$, 페롭스카이트, 히보나이트 (hibonite; $SrGa_{12}O_{19}$), 파이로클로어 및 석류석 등이다.

$x=2$ 인 경우, $1000^\circ C$ 에서 초기물질인 소량의 CeO_2 , ZrO_2 및 Fe_2O_3 등과 더불어 CZO 산화물 및 두 종류의 페롭스카이트 ($d=2.72\text{\AA}$ 및 $d=2.83\text{\AA}$; 각 상의 최대회절강도를 지시하는 d 값을 의미) 등 중간산물이 비교적 강한 회절강도를 보이고 있다. $1100^\circ C$ 에서, Fe_2O_3 및 ZrO_2 가 소멸되었으며, 두 종류의 페롭스카이트와 CeO_2 의 회절강도가 현저히 약화되었다. 이와는 대조적으로 두 종류의 석류석 ($d=2.58$ 및 $d=2.83\text{\AA}$; d =각 상의 최대회절강도를 지시하는 d 값을 의미)이 관찰되고 있는 바, 특히 석류석 중 $d=2.8\text{\AA}$ 의 것은 합성상 중에서 가장 강한 회절강도를 보였다. $1200^\circ C$ 에서, CeO_2 및 페롭스카이트 ($d=2.83$)의 소멸 대신 초기물질의 하나인 Gd_2O_3 가 관찰되는 것으로 미루어, 이 상은 페롭스카이트 내에 함유되어 있던 Gd이 페롭스카이트의 소멸 시, 결정구조로부터 빠져나와 형성된 Gd_2O_3 일 것으로 추론된다. $1300^\circ C$ 에서 페롭스카이트 ($d=2.72$)가 소멸되었고, $1400^\circ C$ 에서는 $d=2.8\text{\AA}$ 의 석류석과 더불어 극미량의 파이로클로어 및 히보나이트 (hibonite; $SrGa_{12}O_{19}$) 성분을 가진 상이 관찰되었으며, $1500^\circ C$ 에서는 완전히 용융되는 특성을 보였다. 상술한 상조합 및 회절강도를 근거로 한 본 조성에서의 석류석의 최적합성 조건은 $1400^\circ C$ 였으며, 이때의 석류석의 화학조성은 $Ca_{1.2}Gd_{1.4}Ce_{0.5}Zr_{0.9-1.0}Fe_{1.0-1.1}(Fe_{2.1}Al_{0.7-0.8})O_{12}$ 로 화학양론적 성분과 비교하여 Ca이 다소 결핍된 반면 Gd의 초과가 특징이다.

$x=1$ 인 경우, $1000^\circ C$ 에서, 초기물질인 Gd_2O_3 가 최대 회절강도를 보인 반면, 소량의 ZrO_2 가 관찰되었으며, CZO 산화물 및 두 종류의 페롭스카이트가 관찰되었다. $1100^\circ C$ 에서, ZrO_2 가 소멸되었고, 페롭스카이트가 가장 강한 회절강도를 보이고 있다. $1200^\circ C$ 에서, Gd_2O_3 및 $CaZrO$ 산화물이 소멸되었으며, 페롭스카이트의 회절강도가 약화된 반면, CeO_2 , 두 종류의 석류석 및 파이로클로어가 처음으로 생성되었다. $1300^\circ C$ 에서는 페롭스카이트가 소멸되었으며, $1400^\circ C$ 에서 CeO_2 가 완전히 소멸된 반면, $1500^\circ C$ 에서는 최대 회절강도를 보이는 $d=2.8\text{\AA}$ 의 석류석과 더불어 극소량의 파이로클로어 만이 관찰되었다. 석류석의 최적합성 조건은 $1500^\circ C$ 였다. $1400^\circ C$ 에서 소결된 시료에서 분석된 석류석의 화학조성은 $Ca_{0.3}Gd_{2.8-3.0}Ce_{0.2}Zr_{0.0-0.2}Fe_{1.8-2.0}(Fe_{0.9-1.0}Al_{1.6-1.7})O_{12}$ 와 $Ca_{1.5}Gd_{1.3}Ce_{0.4}Zr_{1.2-1.3}Fe_{0.7-0.8}(Fe_{1.4}Al_{1.3-1.4})O_{12}$ 로 XRD분석 결과에서 지시하듯이 두 가지 타입의 석류석이 형성되었음을 확인하였다. 전자의 조성인 경우, Ca과 Zr이 극히 결핍되었으며, 상대적으로 Gd과 Fe가 초과된 양상을 보였다. 그러나 두 조성 모두 화학양론적 조성과 비교 시, 공통적으로 Al의 함량이 다소 결핍되었다.

$x=0$ 인 경우, $1000^\circ C$ 에서, 최대회절강도를 보이는 초기물질인 Gd_2O_3 와 더불어 ZrO_2 및 Al_2O_3 가 관찰되며, 페롭스카이트 및 파이로클로어 또한 형성되었다. 온도가 증가함에 따라, $1100^\circ C$ 에서 Al_2O_3 가 소멸하는 대신 $CaAl_4O_7$ 가 생성되었고, $1200^\circ C$ 에서는 ZrO_2 의 소멸과 석류석의 생성이 특징적이다. $1300^\circ C$ 에서는 $d=2.7\text{\AA}$ 의 페롭스카이트가 급감한 반면, 2.8\AA 의 페롭스카이트의 회절강도가 증가하는 추세를 보였다. $1400^\circ C$ 에서 페롭스카이트의 소멸 대신 CeO_2 가 생성됨으로써, $x=2$ 에서의 페롭스카이트의 성분과는 달리, 본 조성으로부터 생성된 페롭스카이트는 Gd보다는 상대적으로 Ce의 함량이 높은 상이라고 추론할 수 있다. 본 조성에서의 최대 소결온도인 $1500^\circ C$ 에서는 2.6\AA 의 석류석과 파이로클로어가 소멸된 대신 2.8\AA 의 석류석이 최대 회절강도를 보였고, 부수적으로 상당량의 CeO_2 와 극미

량의 CaAl_4O_7 가 관찰되었다. 상술한 상조합 및 회절강도를 근간으로 한 본 조성에서의 석류석의 최적합성 조건은 1500°C 였으며, 이때의 석류석의 화학조성은 $\text{Ca}_{1.2-1.4}\text{Gd}_{1.6-1.8}\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{1.1-1.3}\text{Fe}_{0.7-0.8}(\text{Fe}_{0.6-0.8}\text{Al}_{1.9-2.0})\text{O}_{12}$ 로 $x=2$ 에서와 같이 화학양론적 성분과 비교하여 Ca이 다소 결핍된 반면 Gd의 초과되었으며, 특히 사배위 자리를 점하는 Al의 함량은 상당량이 결핍된 것으로 분석되었다.

Table 1. Relative intensities of phases formed from various compositions.

No.	Conditions		Gd ₂ O ₃	CZO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	CeO ₂	Pero	Pero	Gar	Gar	Py	CaAl ₄ O ₇	Hib.
	T.	Hrs.	3.12	2.97	2.70	3.15	2.09	3.12	2.70	2.80	2.60	2.80	3.00	3.51	2.75
<i>(Ca_{1.5}GdCe_{0.5})(ZrFe)(Fe₂Al)₂O₁₂</i>															
GFG-97	1000	20	-	32	23	25	-	75	100	40	-	-	-	-	-
GFG-94	1100	20	-	49	-	-	-	42	81	44	17	100	-	-	-
GFG-85	1200	20	36	26	-	-	-	-	27	-	39	100	-	-	-
GFG-88	1300	20	68	14	-	-	-	-	-	-	45	100	-	-	-
GFG-91	1400	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	3	-	3
GFG-100	1500	20	-	-	-	-	-	-	Melt	-	-	-	-	-	-
<i>(Ca_{1.5}GdCe_{0.5})(ZrFe)(FeAl₂)₂O₁₂</i>															
GFG-98	1000	20	100	43	-	29	-	-	77	47	-	-	-	-	-
GFG-95	1100	20	70	46	-	-	-	-	100	43	-	-	-	-	-
GFG-86	1200	20	-	-	-	-	-	56	55	29	35	100	45	-	-
GFG-89	1300	20	-	-	-	-	-	59	-	-	72	100	17	-	-
GFG-92	1400	20	-	-	-	-	-	-	-	-	62	100	4	-	-
GFG-101	1500	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	5	-	-
<i>(Ca_{1.5}GdCe_{0.5})(ZrFe)Al₃O₁₂</i>															
GFG-99	1000	20	100	-	-	21	6	-	40	24	-	-	26	-	-
GFG-96	1100	20	100	-	-	9	-	-	66	20	-	-	40	17	-
GFG-87	1200	20	100	-	-	-	-	-	73	24	-	44	66	29	-
GFG-90	1300	20	100	-	-	-	-	-	29	82	96	55	95	30	-
GFG-93	1400	20	-	-	-	-	-	100	-	-	70	65	18	13	-
GFG-102	1500	20	-	-	-	-	-	58	-	-	-	100	-	3	-

CZO: Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}, Pero: Perovskite, Gar: Garnet, Py: Pyrochlore, Hib.: Hibonite

4. 참고문헌

- 장영남, 채수천, 배인국, Yudintsev, S.V. (2002) 새로운 파이로클로어의 합성 및 결정화학적 특징. 한국광물학회지, 15, 1, 78-84.
- 채수천, 장영남, 배인국, Yudintsev, S.V. (2002) 고준위 핵폐기물의 고정화를 위한 매트릭스 개발: Ce-파이로클로어 합성연구. 자원환경지질 35, 2, 97- 102.
- 채수천, 장영남, 배인국, Yudintsev, S.V., 2003, 고준위 방사성 폐기물의 고정화를 위한 Fe-석류석 합성 연구, 한국광물학회지, 16, 4, 307-320.

- Burakov, B.E. and Anderson, E.B. (1998) Development of Crystalline Ceramic for Immobilization of TRU Wastes in V.G. Khlopin Radium Institute. Proceedings of the 2nd NUCEF International Symposium NUCEF'98, 16-17/11/98, Hitachinaka, Ibaraki, Japan, JAERI-Conf.99-004(Part I), 295-306.
- Burakov, B.E. and Strykanova, E.E. (1998) Garnet Solid Solution of $Y_3Al_5O_{12}-Gd_3Ga_5O_{12}-Y_3Ga_5O_{12}$ (YAG-GGG-YGG) as a Prospective Crystalline Host-Phase for Pu Immobilization in the Presence of Ga. Proceedings of the International Conference Waste Management'98, Tucson, Arizona, USA, 1-5/03/1998, CD version, <http://localhost:6017/html/sess34/34-05/34-05.htm>.
- Burakov, B.E., Anderson, E.B., and Khlopin, V.G. (2000a) Experience of V.G. Khlopin Radium Institute on Synthesis and Investigation of Pu-Doped Ceramics. AIP Conf. Proc. Melville, NY, 159-160.
- Burakov, B.E., Anderson, E.B., Knecht, D.A. (1999) Ceramic Forms for Immobilizing Pu Using Zr, Y, Al Metal Additives. Environmental Issues and Waste Management Technologies IV, American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 349-356.
- Burakov, B.E., Anderson, E.E., Zamoryanskaya, M.V., and Petrova, M.A. (2000b) Synthesis and study of ^{239}Pu -doped gadolinium-aluminum garnet. Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 608, 419-422.
- Chae, S.C., Yudintsev, S.V., Jang, Y.N., and Bae, I.K. (2002) Host Phases for Actinides and Long-Lived Fission Products Transmutation/Immobilization. 7th Information Exchange Meeting, 14-16/10/2002, Jeju, Republic of Korea, 79; Actinide and Fission Product partitioning & transmutation.
- Yudintsev, S.V. (2001) Incorporation of U, Th, Zr and Gd into the Garnet-Structured Host. Proc. of the ICEM'01 (the 8th Int. Conf. Rad. Waste Management and Environ. Remed.).
- Yudintsev, S.V., Lapina, M.I., Ptashikin, A.G., Ioudintseva, T.S. Utsunomiya, S., Wang, L.M., and Ewing, R.C. (2002) Isomorphic Capacity and Radiation Stability of the Garnet-Structured Actinide Host. Proc. of the MRS Symp., 713, JJ11.28.1-4.