

Gd-Ti-O계 및 Gd-Zr-O 계에서의 파이로클로어 합성연구

채수천^{1*} · 배인국^{*} · 장영남^{*} · Yudintsev, S.V.²

¹한국지질자원연구원 자원활용소재연구부, ²러시아 광물광상학연구소

Study on Synthesis of Pyrochlore in Gd-Ti-O and Gd-Zr-O Systems

Soochun Chae^{1*}, Inkook Bae¹, Youngnam Jang¹ and S.V. Yudintsev²

¹Korea Institute of Geoscience and Minerals and Materials Processing Division

²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geoscience

Pyrochlores were known as promising materials for the immobilization of radioactive actinide. Accordingly, we synthesized pyrochlores with Gd₂Ti₂O₇ and Gd₂Zr₂O₇ compositions by sintering method, and studied its properties and phase relations in Gd-Ti-O and Gd-Zr-O system. The mixed powders were pressed into pellets under 200-400 kgf/cm² at room temperature, and then sintered at 1000-1600°C for 0.5-40 hours. The synthesized samples were analyzed and were identified with XRD and SEM/EDS analyses. The optimal synthetic conditions of pyrochlores with Gd₂Ti₂O₇ composition were at 1400°C/0.5hrs, 1300°C/3hrs and 1200°C/20hrs. Its chemical composition was Gd_{2.0-2.1}Ti_{1.9-2.0}O₇, and similar to the stoichiometric composition without any relationship in temperature and atmosphere. The optimal synthetic conditions of pyrochlores with Gd₂Zr₂O₇ composition were at 1550°C/40hrs and 1600°C/30hrs. The compositions of pyrochlore synthesized from these optimal conditions were irregular with Gd_{1.5-2.4}Zr_{1.7-2.4}O₇. Such heterogeneity indicates that the reaction rate of pyrochlore with Gd₂Zr₂O₇ composition is very low, and then its equilibrium state could not be attained even for 40 hours which was the longest sintering time in this research.

Key words : immobilization, pyrochlore, radionuclide, reprocessing sintering

Gd-Ti-O 및 Gd-Zr-O계에서의 파이로클로어(Gd₂Ti₂O₇ 및 Gd₂Zr₂O₇)는 장주기 방사성 폐기물인 악티나이드 원소들을 고정화시킬 수 있는 물질로써 잘 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 소결법에 의해 이들을 합성하여, 상평형 관계 및 특성을 연구하였다. 혼합된 시료는 상온에서 200-400kgf/cm²의 압력으로 성형한 후, 1000-1600°C 범위에서 소결온도 및 분위기를 변화시키면서 소결하였다. 합성된 시료는 XRD 및 SEM/EDS를 사용하여 상분석 및 화학조성을 분석하였다. 실험결과, Gd₂Ti₂O₇의 최적 합성조건은 1400°C/0.5 hrs, 1300°C/3 hrs 및 1200°C/20 hrs였고, 이때의 화학조성은 Gd_{2.0-2.1}Ti_{1.9-2.0}O₇으로 소결온도 및 분위기와 무관하게 화학양론적 조성에 근접하였다. Gd₂Zr₂O₇의 최적 합성조건은 1550°C/40 hrs 및 1600°C/30 hrs였으나 화학조성은 Gd_{1.5-2.4}Zr_{1.7-2.4}O₇로 매우 불균질 하였다. 이 같은 불균질성은 본 연구의 가장 소결시간이었던 40시간에서조차 평형을 이루지 못할 정도로 Gd₂Zr₂O₇의 생성속도가 매우 낮음을 지시하고 있다.

주요어 : 고정화, 파이로클로어, 방사성핵종, 재처리, 소결

1. 서 론

핵폐기물의 재처리과정에서 파생되는 액상의 고준위 폐기물(sludges)은, 매우 위험한 방사성핵종(radionuclide)을 포함하고 있으므로 이들 핵종을 고정화시킬

수 있는 물질이 요구된다. 핵폐기물을 구성하고 있는 방사성 원소를 일련의 광물조합 내에 고정화시키려는 시도는 Hatch(1953), McCarthy(1973, 1976), McCarthy and Davidson(1975), Roy(1975, 1977)에 의해 연구된 바 있다. 그러나 현재는 붕소규산염 유리

*Corresponding author: chae@kigam.re.kr

(borosilicate glass) 및 알루미늄인산염 유리(alumino-phosphate glass) 등 유리질 매트릭스가 핵폐기물 처분에 있어 가장 널리 사용되고 있다. 그럼에도 불구하고, 이들 유리질 매트릭스는 시간이 경과됨에 따라 결정화가 진행되어, 핵종의 보유능력이 저하되는 등, 내구성에 있어 문제점이 제기되어 왔으며, 또한, Pu에 대하여 겨우 1 wt% 정도의 낮은 고용한계를 가진다. 이러한 단점을 해소하기 위하여, 유리질 매트릭스의 대안으로, Ringwood *et al.*(1988)은 천연광물 중, 방사성 원소를 성분으로 갖는 경우에도 1000년 이상까지 안정하게 존재하고 있는 것에 착안하여, 광물들로 구성된 인공암석 즉, "SYNROC"을 합성함으로써 결정질 매트릭스의 효시를 이루었으며, 이후 다양한 매트릭스에 대한 연구가 수행되었다(Ringwood, 1985; Ringwood *et al.*, 1988; Vance *et al.*, 1995; Luo *et al.*, 1998). 결정질 매트릭스는 실제 고준위 핵폐기물의 재처리과정에서 유래된 핵종을 결정구조 내에 고정화시킨 물질이며, 최종적으로 지질학적 적소에 안전하게 영구처분 된다. 지금까지, 유망한 매질로는 전술한 SYNROC을 포함하여, pyrochlore($A_2B_2O_7$), 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 등, 2002; 장영남 등, 2002; Chae *et al.*, 2002; Yudintsev *et al.*, 2002).

장주기형 방사성 폐기물의 고정화를 위해 사용되는 결정질 매트릭스는 hot-pressing (Ringwood, 1985), 소결법(Ebbinghaus *et al.*, 1995), inductive melting (Sobolev *et al.*, 1995) 등의 방법으로 제조되지만, 특히, 소결법 혹은 inductive melting법이 결정질 매트릭스를 산업적 규모로 제조하는데 적합한 것으로 보고되고 있다. 본 연구의 대상인 파이로클로어는 한 개의 산소이온이 결핍된 형석(defect fluorite)의 초구조(suprestructure)이기 때문에, 격자상수는 형석의 두 배이다. $Gd_2Zr_2O_7$ 의 결정구조는 Gd^{3+} (16c) 이온이 8개의 산소이온에 의해 배워되어있다. 48f 자리를 점하고 있는 6개의 산소이온들로부터 Gd까지의 거리 즉 Gd-O 결합길이는 8a 자리를 점하고 있는 2개의 산소이온들에 대한 것 보다도 더 길다. 또한 2개의 산소이온이 결핍된 빈공간은 이상적인 파이로클로어 $Gd_2Zr_2O_7$ 인 경우, Gd^{3+} 보다는 Zr^{4+} 와 근접하고 있다(Wang *et al.*, 2003a; Wang *et al.*, 2003b; Fig. 1). $Gd_2Zr_2O_7$ 파이

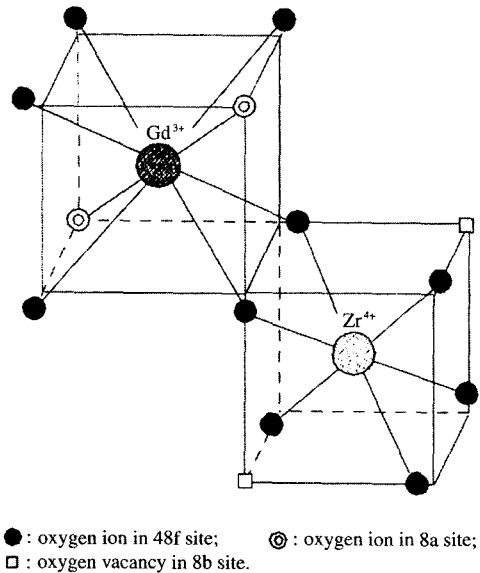


Fig. 1. Polyhedral of Gd_2O_8 and ZrO_6 in the ideal pyrochlore-type $Gd_2Zr_2O_7$ compound (Wang *et al.*, 2003a; Wang *et al.*, 2003b).

로클로어는 현재 미국에서 플루토늄 처분을 위해 유력하게 고려되고 있는 $Gd_2Ti_2O_7$ 와 비견될 정도로 플루토늄의 고정화를 위해 매우 유망한 매질이다(Wang *et al.*, 1999; Sickafus *et al.*, 2000). 그러나 이러한 고정화용 매트릭스에 대한 기존 연구들은 합성과정에서 나타난 중간상들에 대한 변화양상을 명확히 기술하지 않고 있다. 즉 명목상의 성분을 가진 상(예를 들어, 본 연구에서와 같이 $Gd_2Ti_2O_7$ 또는 $Gd_2Zr_2O_7$ 등)에 대한 특성만을 제시하고 있을 뿐이다. 고정화용 매트릭스의 합성에 있어, 중간상에 대한 記述이나 특성평가는 명목상 성분을 가진 상을 합성하는 것만큼이나 중요하다. 왜냐하면, 이들 상들이 오히려 명목상의 상보다도 더 우수한 고정화 능력을 가질 가능성도 있기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 Gd-Ti-O 및 Gd-Zr-O 계에서 파이로클로어의 생성과정을 규명하고, 최종적으로 이들 매트릭스의 최적 합성조건을 제시코자 하였다.

2. 실험방법

출발물질로는 Gd_2O_3 (Cerac Co., 3N), TiO_2 (Rare Metallic Co., Ltd., 3N) 및 ZrO_2 (Rare Metallic Co., 3N) 등 순수한 2 성분계 화합물을 정밀저울로 평량하여, 본 연구의 대상물질인 파이로클로어($Gd_2Ti_2O_7$ 및 $Gd_2Zr_2O_7$)의 조성으로 혼합하였다. 혼합된 시료는 상

온에서 200~400 kgf/cm²의 압력으로 성형한 후, 1000~1600°C 범위에서 반응시켰다. 소결반응은 분위기를 조절할 수 있는 슈퍼칸탈(superkanthal) 히터가 장착된 실린더형 전기로에서 0.5~5시간동안 수행되었다. 일부 시료의 경우, 900°C에서 5시간 동안 하소작업을 추가로 실시하였다. 합성된 시료의 격자상수 및 상동정을 위하여, 흑연 모노크로메터(monochrometer)가 부착된 Phillip사(스웨덴)의 Xpert MPD X선 분말회절기(X-ray powder diffractometer, XRD)를 사용하였다. Cu-K α 선 튜브를 사용하였고, 가속전압 및 전류는 각각

40 kV 및 30 mA이었다. 또한 각 상들에 대한 분포양상 및 성분분석을 위해 SEM/EDS(JSM-5300/Oxford Link ISIS EDS) 장치를 이용하였다. 이때의 가속전압은 25kV, 빔의 크기는 1~3 μ m였으며, 오차범위는 0.2~0.4 wt.%였다.

3. 실험결과

3.1. XRD 분석 결과

Gd₂Ti₂O₇ 및 Gd₂Zr₂O₇ 조성의 파이로클로어를 합성

Table 1. Relative Intensities of phases in matrices synthesized from Gd₂Ti₂O₇ composition.

No.	Temp.	Hours	At.*	TiO ₂	Gd ₂ O ₃	Gd ₂ Ti ₂ O ₇	Gd ₂ TiO ₅
LGZ173	1400	0.5	Air	0	0	100	0
LGZ161	1300	1.0	Air	2	2	100	15
LGZ167	1400	1.0	Air	0	0	100	0
LGZ171	1500	1.0	Air	0	0	100	0
LGZ159	1300	3.0	Air	0	0	100	0
LGZ165	1400	3.0	Air	0	0	100	0
LGZ169	1500	3.0	Air	0	0	100	0
LGZ157	1300	5.0	Air	0	0	100	0
LGZ163	1400	5.0	Air	0	0	100	0
LGZ-22	1450	5.0	Air	0	0	100	0
LGZ-16	1500	5.0	Air	0	0	100	0
LGZ155	1300	10	Air	0	0	100	0
LGZ-92	1000	20	Air	10	100	62	0
LGZ-84	1100	20	Air	2	11	100	0
LGZ-74	1200	20	Air	0	0	100	0
LGZ-66	1300	20	Air	0	0	100	0
LGZ-88	1100	20	O ₂	2	17	100	0
LGZ-78	1200	20	O ₂	0	0	100	0
LGZ-70	1300	20	O ₂	0	0	100	0

At.* : atmosphere

Table 2. Relative Intensities of phases in matrices synthesized from Gd₂Zr₂O₇ composition.

	Temp.	Hours	At.*	Monoclinic ZrO ₂	Tetragonal ZrO ₂	Gd ₂ O ₃	Gd ₂ Zr ₂ O ₇
LGZ-23	1450	5	Air	26	62	100	29
LGZ-13	1500	5	Air	20	97	100	79
LGZ-19	1550	5	Air	7	73	66	100
LGZ-90	1000	20	Air	65	0	100	0
LGZ-82	1100	20	Air	48	2	100	0
LGZ-72	1200	20	Air	24	24	100	13
LGZ-64	1300	20	Air	19	78	100	63
LGZ174	1550	20	Air	0	38	31	100
LGZ138	1600	30	Air	0	0	0	100
LGZ110	1550	40	Air	0	0	0	100
LGZ-86	1100	20	O ₂	44	3	100	0
LGZ-76	1200	20	O ₂	22	18	100	13
LGZ-68	1300	20	O ₂	19	76	100	61

At.* : atmosphere

하기 위하여, 성형된 시료는 공기 및 산소분위기 하에서 소결온도 1000~1600°C로 0.5~40시간에 걸친 소결작업을 수행하였다. 각상의 존재 및 함량은 XRD 패턴 중 주회절선의 상대적 회절강도로 나타내었다 (Table 1~2, Fig. 2~5).

Gd₂Ti₂O₇ 조성의 파이로클로어 합성 실험 중 소결시간을 20시간으로 설정하여 얻은 자료로 볼 때 (Table 1, Fig. 2~3), 1000°C에서, 초기물질로써, TiO₂ 및 Gd₂O₃가 관찰되었다. 특히 Gd₂O₃는 본 소결온도에서 최대 회절강도를 보였으며, 이미 Gd₂Ti₂O₇ 조성의 파이로클로어가 생성되었다. 온도가 증가함에 따라 초기물질인 TiO₂ 및 Gd₂O₃가 급감한 반면, 파이로클로어는 가장 강한 회절강도를 보였다. 1200°C 이상에서는

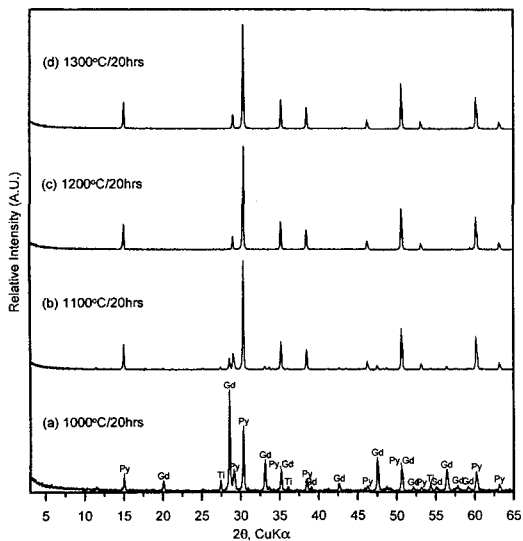


Fig. 2. XRD patterns of phases synthesized from Gd₂Ti₂O₇ composition with sintering temperature and duration. Abbreviations : Py (Pyrochlore), Gd (Gd₂O₃), Ti (TiO₂).

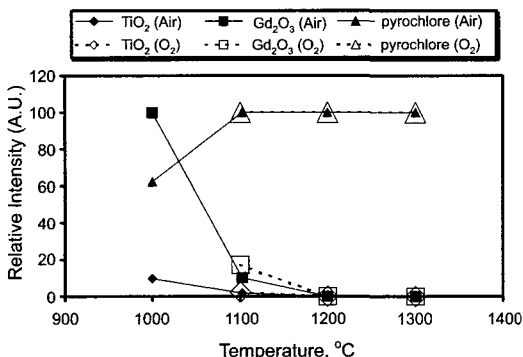


Fig. 3. Relative intensities of phases synthesized from Gd₂Ti₂O₇ with temperature.

모든 초기물질이 소멸되었고, Gd₂Ti₂O₇ 조성의 파이로클로어 만이 관찰되었다. 이러한 경향은 산소분위기에서도 동일하였다.

Gd₂Zr₂O₇ 조성의 파이로클로어를 Gd₂Ti₂O₇ 조성의 파이로클로어와 비교하기 위하여, 동일한 소결시간인 20 시간에서 얻은 결과에 대하여 기술하였다 (Table 2, Fig. 4~5). 최저 소결온도인 1000°C에서, 초기물질인 Gd₂O₃와 단사정계 ZrO₂(baddeleyite) 만이 관찰되었다. 특히 Gd₂O₃가 최대 회절강도를 보임으로써, Gd₂Ti₂O₇의 조

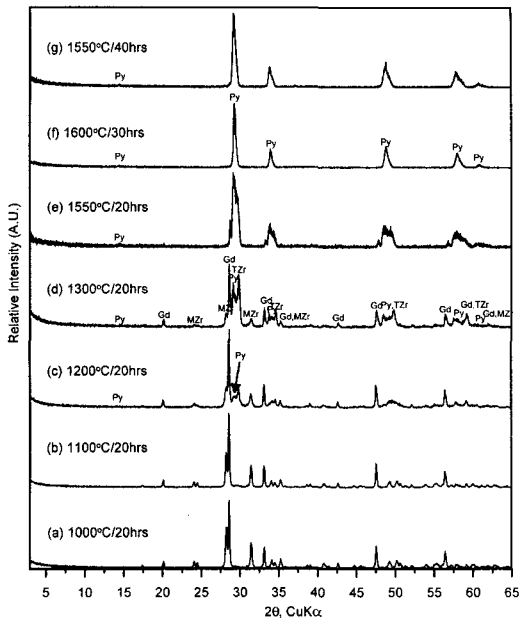


Fig. 4. XRD patterns of phases synthesized from Gd₂Zr₂O₇ composition with sintering temperature and duration. Arrow is a faint peak of pyrochlore at d=3.04Å. Abbreviations : Py (pyrochlore), Gd (Gd₂O₃), MZr (Monoclinic ZrO₂), TZr (Tetragonal ZrO₂).

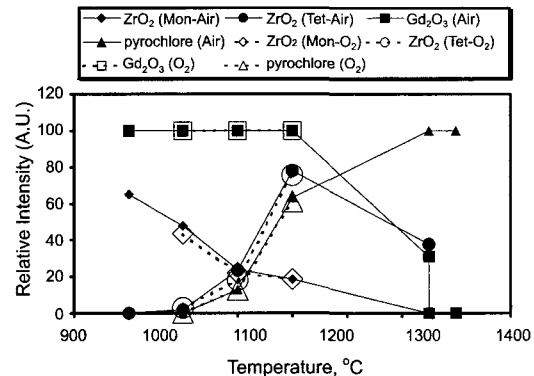


Fig. 5. Relative intensities of phases synthesized from Gd₂Zr₂O₇ with temperature.

성의 결과와 동일하였으나, 파이로클로어는 생성되지 않았다. 1100°C에서, 초기물질인 단사정계 ZrO_2 가 다소 감소하는 대신 처음으로 정방정계 ZrO_2 가 미약하나마 관찰되었다. 이는 단사정계로부터 정방정계로의 ZrO_2 의 상전이에 기인된 것이다. 그러나 여전히 이 온도에서조차도 Gd_2O_3 는 가장 강한 회절강도를 보였다. 1200~1300°C에서, 온도증가에 따라 초기물질인 단사정계 ZrO_2 의 감소 및 정방정계 ZrO_2 의 회절강도의 증가가 관찰되었고, 1200°C에서 처음으로 파이로클로어의 생성이 확인되었다. 이러한 경향은 산소분위기를 사용하였던 실험에서도 동일하였다. 1550°C에 이르러서야 파이로클로어가 최대 회절강도를 보이기는 하였으나, 정방정계 ZrO_2 및 초기물질인 Gd_2O_3 역시 관찰되었다. 이들 정방정계 ZrO_2 및 Gd_2O_3 는 소결시간을 40시간으로 증가시키거나 또는 소결온도를 1600°C로 증가시켰을 때 서야 비로서 완전히 소멸되어 단일상의 $Gd_2Zr_2O_7$ 이 관찰되었다.

3.2. SEM/EDS 분석 결과

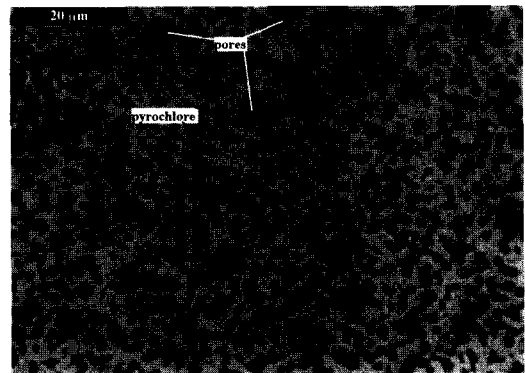
합성조건에 따른 파이로클로어의 화학조성 변화를 관찰하기 위하여 SEM/EDS분석을 실시하였다(Table 3). 분석 대상시료로써 Gd-Ti-O계($Gd_2Ti_2O_7$)인 경우, 1200~1500°C 그리고 Gd-Zr-O계($Gd_2Zr_2O_7$)인 경우, 1550°C에서 합성된 시료를 사용하였다. Fig. 6은 Gd-Ti-O계 및 Gd-Zr-O계로부터 합성된 대표적인 후방산란전자상(Backscattered Scattering Electron image; BSE image)을 보여주고 있다.

Table 3. Chemical compositions of pyrochlore synthesized from $Gd_2Ti_2O_7$ and $Gd_2Zr_2O_7$ compositions.

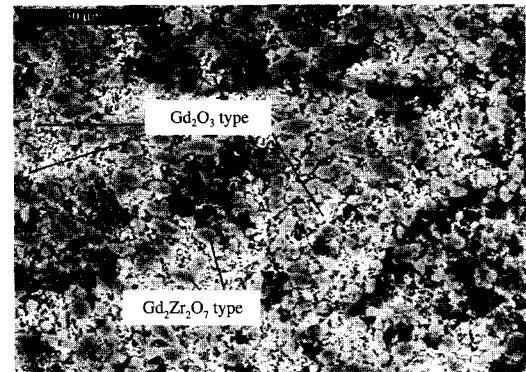
No.	Temp.	Hours	Atmosphere.	Chemical Composition
$Gd_2Ti_2O_7$				
LGZ-74	1200	20	Air	$Gd_{2.1}Ti_{2.0}O_7$
LGZ-78	1200	20	O ₂	$Gd_{2.1}Ti_{1.9}O_7$
LGZ-63	1300	20	Air	$Gd_{2.0}Ti_{2.0}O_7$
				$Gd_{2.1}Ti_{2.0}O_7$
LGZ-16	1500	5	Air	$Gd_{2.1}Ti_{1.9}O_7$
				$Gd_{2.1}Ti_{2.0}O_7$
				$Gd_{2.1}Ti_{2.0}O_7$
$Gd_2Zr_2O_7$				
LGZ-19	1550	5	Air	$Gd_{1.5}Zr_{2.4}O_7$
				$Gd_{1.5}Zr_{2.4}O_7$
LGZ110	1550	40	Air	$Gd_{1.5}Zr_{2.4}O_7$
				$Gd_{2.4}Zr_{1.7}O_7$

Gd-Ti-O계로부터 1500°C로 소결된 시료(Fig. 6a)의 경우, 기질부가 단일상인 파이로클로어($Gd_2Ti_2O_7$)로 구성되어 있는 것이 관찰되었다. 또한 분석된 모든 시료의 화학조성은 $Gd_{2.0-2.1}Ti_{1.9-2.0}O_7$ 로, 온도, 시간 및 분위기와 무관하게 화학양론적 조성에 근접하였다(Table 3).

Gd-Zr-O계로부터 1550°C로 소결된 시료(Fig. 6b)의 경우, 파이로클로어와 Gd_2O_3 가 공존하고 있는 것이 관찰되었다. 5시간동안 소결된 시료의 화학조성은 $Gd_{1.5}Zr_{2.4}O_7$ 로, 비교적 균질한 화학조성을 보였으나, 40시간동안 소결된 시료(LGZ-110)의 경우는 $Gd_{1.5-2.4}Zr_{1.7-2.4}O_7$ 로 매우 불균질한 조성을 보였다(Table 3). 단일상의 파이로클로어의 합성을 위해 장시간(40시간)에 걸친 소결에도 불구하고, 불균질한 화학조성을 보인다는 것은 Gd-Zr-O계에서 파이로클로어의 반응속도가 매우 느리다는 것을 암시하고 있다. 그 증거로써, 모든 분석 시료(LGZ-19 and LGZ-110)에서 공통적으로 $Gd_{1.5}Zr_{2.4}O_7$ 조성의 파이로클로어가 존재한다는 사실이다. 즉 1550°C에서 40시간동안 소결된



(a)



(b)

Fig. 6. BSE images of (a) $Gd_2Ti_2O_7$ (LGZ-16: 1500°C/5hrs in air) and (b) $Gd_2Zr_2O_7$ (LGZ-19: 1550°C/5hrs in air).

시료의 경우, $Gd_{2.4}Zr_{1.7}O_7$ 및 $Gd_{1.5}Zr_{2.4}O_7$ 조성을 가진 불완전한 상들이 상호간에 반응함으로써 Gd-Zr-O계의 화학양론적인 조성의 파이로클로어($Gd_2Zr_2O_7$)로 변화되는 중간과정인 비평형상태임을 지시하는 것이다.

4. 토 의

상의 반응속도는 악티나이드 폐기물 처리용 물질을 산업규모로 제조시, 최적조건의 설정을 위해 상당히 중요하다. 예를 들어, 미국의 LLNL(The Lawrence Livermore National Laboratory)에서 개발한 Pu을 함유하고 있는 파이로클로어의 제조시, 승온, 가열 및 냉각과정을 위하여 약 20시간이 소요되었다. 그러나 실제 승온 및 냉각과정의 시간을 제외하고 순수하게 파이로클로어의 합성을 위하여 소모된 시간은 4시간정도에 불과하였고, 소결온도 또한 $1350^{\circ}C$ 로 매우 경제적인 조건에서 합성됨으로써 산업화의 가능성을 보여준 바 있다(Ebbinghaus *et al.*, 1998).

본 실험에서 최종 산물로 구성된 상들이 시간 및 온도에 따라 변화됨을 보여주었다. 저온 및 단기간에서의 실험은 초기물질 원래의 조성을 보유하고 있다. 소결시간 및 온도가 증가함에 따라, 원래의 조성인 산화물이 점차 감소되어 상호합이 변화되며, 이들 초기물질 또는 중간상들은 최적합성조건으로 소결시, 완전히 사라졌다. 예를 들어, Gd-Zr-O계에서의 중간상인 정방정계 ZrO_2 는 온도상승에 따라 단사정계 ZrO_2 로부터 상전이 되어 증가되었지만, 일정한 온도 이상에서는 감소되다가 결국 소멸되었다. 동일한 성분을 갖는 시료에서, 상들의 조합 및 상대적인 양이 온도 및 시간의 증가에도 불구하고 변화를 보이지 않는 경우, 그 계가 평형상태에 도달하였음을 나타낸다.

Gd-Ti-O계의 경우, 파이로클로어의 생성속도를 관찰하기 위하여, 0.5~20시간 동안 소결하였다. 가장 빠르게(30분의 가열) 단일상의 파이로클로어가 생성되는 온도는 $1400^{\circ}C$ 였으나, $1300^{\circ}C$ 에서 3시간 그리고 $1200^{\circ}C$ 에서 20시간 동안의 소결에 의하여도 단일상으로 생성됨을 확인하였다. 이와는 대조적으로 Gd-Zr-O계의 경우, 매우 느린 생성속도를 보였다. 처음으로 파이로클로어가 생성된 조건은 $1200^{\circ}C$ 에서 20시간동안 (LGZ-72 and LGZ-76) 가열하였을 때로, 이때, 초기물질인 Gd_2O_3 가 가장 강한 회절강도를 보였고, 이와 더불어 단사정계 ZrO_2 (baddelyite) 그리고 정방정계 ZrO_2 피크 역시 관찰되었다. 또한 파이로클로어 피크 중 가장 강

한 회절강도를 지시하는 (222)면에 해당되는 피크가 $d=3.04$ 에서 미약하나마 관찰되기도 하였으나(Arrow in Fig. 4c), 단일상은 $1550^{\circ}C$ 에서 40시간 그리고 $1600^{\circ}C$ 에서 30시간 동안의 소결을 통하여 얻어졌다(Table 2; Fig. 4f and Fig. 4g).

상술한 바와 같이, $Gd_2Ti_2O_7$ 은 합성의 용이성 및 높은 생성속도에 기인되어 현재 미국에서 잉여 핵무기로부터 유래된 플루토늄의 고정화를 위한 최적 매트릭스로 선정되어 그 가능성에 대하여 많은 연구가 수행되어 왔다. 이와 대조적으로 $Gd_2Zr_2O_7$ 은 $Gd_2Ti_2O_7$ 에 비하여 현저히 낮은 생성속도 및 높은 생성온도 등 불리한 조건에도 불구하고 이 물질 역시 많은 연구자들에 의한 연구대상이다. 왜냐하면, 본 물질은 방사성 붕괴열에 대한 높은 내구성을 가지고 있기 때문이다(Weber and Ewing, 2000).

5. 결 론

고준위 핵폐기물의 고정화를 위한 유망한 매트릭스인 Gd-Ti-O 및 Gd-Zr-O계의 파이로클로어를 합성하였으며, XRD, SEM 및 EDS를 사용하여 결정화학적 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

Gd-Ti-O계의 파이로클로어인 $Gd_2Ti_2O_7$ 은 본 실험의 최저온도였던 $1000^{\circ}C/20hrs$ 에서 초기물질인 TiO_2 및 Gd_2O_3 와 더불어 이미 생성되었다. 파이로클로어의 단일상은 $1400^{\circ}C/0.5 hrs$, $1300^{\circ}C/3 hrs$ 및 $1200^{\circ}C/20 hrs$ 에서 얻어졌다. 화학조성은 $Gd_{2.0-2.1}Ti_{1.9-2.0}O_7$ 으로 소결온도 및 분위기와 무관하게 화학양론적 조성을 보였다.

Gd-Zr-O계의 파이로클로어인 $Gd_2Zr_2O_7$ 은 $1200^{\circ}C/20 hrs$ 에서 초기물질인 단사정계 ZrO_2 및 Gd_2O_3 그리고 본 계의 중간상인 정방정계 ZrO_2 와 더불어 처음으로 생성되었다. 파이로클로어의 단일상은 $1550^{\circ}C/40 hrs$ 및 $1600^{\circ}C/30 hrs$ 에서 얻어졌다. 화학조성은 $Gd_{1.5-2.4}Zr_{1.7-2.4}O_7$ 로 매우 불균질 하였다. 이 같은 불균질성은 Gd-Zr-O 계에서의 파이로클로어의 반응속도가 매우 느리다는 사실을 지시하고 있다. 따라서 균질한 파이로클로어의 생성을 위하여 보다 장기적인 소결이 요구된다.

사 사

본 연구는 2003년도 과학기술처 국제공동연구사업(M6-0302-00-0096)의 재정적 지원에 의하여 수행되어 이에 깊은 사의를 표한다.

참고문헌

- 장영남, 채수천, 배인국, Yudinsev, S.V. (2002) 새로운 파이로클로어의 합성 및 결정화학적 특징. 한국광물학회지, 15권, p. 78-84.
- 채수천, 장영남, 배인국, Yudinsev, S.V. (2002) 고준위 핵폐기물의 고정화를 위한 매트릭스 개발: Ce-파이로클로어 합성연구. 자원환경지질, 35권, p. 97-102.
- Burakov, B.E. and Anderson, E.B. (1998) Development of Crystalline Ceramic for Immobilization of TRU Wastes in VG. 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), p. 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 VG. Khlopin Radium Institute on Synthesis and Investigation of Pu-Doped Ceramics. AIP Conf. Proc. Melville, NY, p. 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, p. 349-356.
- Burakov, B.E., Anderson, E.E., Zamoryanskaya, M.V., and Petrova, M.A. (2000b) Synthesis and study of $239Pu$ -doped gadolinium-aluminum garnet. Mat. Res. Soc. Symp. Proc, v. 608, p. 419-422.
- Chae, S.C., Yudinsev, 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.
- Ebbinghaus, B.B., VanKonenburg, R.A. and Ryerson, F.J. Vance, E.R., Stewart, M.W.A., Jostsons, A., Allender, J.S., Rankin, T., and Congdon, J. (1998) Ceramic formulation for the immobilization of plutonium. In: Proceedings of the International Conference HLW, LLW, Mixed Waste Management and Environmental Restoration Working Towards a Cleaner Environment, Tuscon, AZ, CD-Rom version, Rep. N65-04.
- Ebbinghaus, B.B., VanKonenburg, R.A., Vance, E.R., Jostsons, A., Anthony, R.G., Philip, C.V., and Wronkiewicz, D.J. (1995) Status of Plutonium Ceramic Immobilization processes and Immobilization Forms. Report No. CoONF-951259. Proceedings: Plutonium stabilization & immobilization workshop, Final Proceedings. Dec. 12-14, Washington, D.C. Sponsored by the U.S. Department of Energy, Washington, D.C. (U.S.A.). pages: 10. Size : 449kb.
- Hatch, L.P. (1953) Ultimate disposal of radioactive wastes. Am. Sci. v. 41, p. 410-421.
- Luo, S., Zhu, X., and Tang, B. (1998) Actinides containment by using zirconolite-rich Synroc. Proc. of International Meeting on Nuclear and Hazardous Waste Management (Spectrum 98), American Nuclear Society, La Grange Park, IL, p. 829-833.
- McCarthy, G.J. (1973) Quartz-Matrix isolation of radioactive wastes. J. Mater. Sci. v. 8, p. 1358-1359.
- McCarthy, G.J. (1976) High-level waste ceramics. Trans. Am. Nucl. Soc. v. 23, p. 168-169.
- McCarthy, G.J., and Davidson, M.T. (1975) Ceramic nuclear waste forms. Am. Ceram. Soc. Bull., v. 54, p. 782-786.
- Ringwood, A.E. (1985) Disposal of high-level nuclear waste: a geological perspective. Mineralogical Magazine, v. 49, p. 159-176.
- Ringwood, A.E., Kesson, S.E., Reeve, K.D., Woolfrey, J.L., and Ramm, E.J. (1988) Radioactive waste forms for the future. edited by W. Lutze and Ewing, R.C., Elsev., Amst., 233p.
- Roy, R. (1975) Ceramic Science of nuclear waste fixation; for abstract see A. Ceram. Soc. Bull., v. 54, p. 459.
- Roy, R. (1977) Radiational molecular engineering of ceramic materials. J. Am. Ceram. Soc., v. 60, p. 350-363.
- Sickafus, K.E., Minervini, L. Grimes, R.W., Valdez, J.A., Ishimura, M. Li, F., McClellan, K.J., and hartmann, T. (2000) Radiation tolerance of complex oxides. Science v. 289, p. 748-751.
- Sobolev, I.A., Stefanovsky, S.V., and Lifanov, F.A. (1995) Synthetic melted rock-type wasteforms. In: Scientific Basis for Nuclear Waste management- XVIII. MRS Symposia Proceedings, 353, pt2, p. 833-838.
- Vance E.R., Begg B.D., Day R.A., and Ball C.J. (1995), Zirconolite-rich ceramics for actinide wastes. Scientific Basis for Nuclear Waste Management-XVIII. MRS Symposia Proceedings, v. 353, Pt. 2, p. 767-774.
- Wang, J., Nakamura, A., and Takeda, M. (2003a) Structural properties of the fluorite- and pyrochlore-type compounds in the $Gd_2O_3-ZrO_2$ system $xGd_{0.15-(1-x)}ZrO_2$ with $0.18 \leq x \leq 0.62$. Solid State Ionics, v. 164, p. 185-191.
- Wang, J., Otake, H., Nakamura, A., and Takeda, M. (2003b) Correlation of crystal structures with electric field gradients in the fluorite- and pyrochlore-type compounds in the $Gd_2O_3-ZrO_2$ system. Solid State Chemistry, v. 176, p. 105-110.
- Wang, S.X., Begg, B.D., Wang, L.M., Ewing, R.C., Weber, W.J. and Kutty, K.V.G. (1999) Radiation stability of gadolinium zirconate: a waste form for plutonium disposition. J. of Mat. Reseach, v. 14 p. 4470-4473.
- Weber, W.J. and Ewing, R.C. (2000) Plutonium immobilization and radiation effects. Science, v. 289, p. 2051-2052
- Yudinsev, 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., v. 713, JJ11.28.1-4.