

Ca-Ce-Zr-Ti-O System에서의 파이로클로어 합성 및 상관관계에 대한 연구

채수천¹, 배인국¹, 장영남¹, S.V. Yudintsev²

¹한국지질자원연구원 자원활용소재연구부, ²러시아 광물광상학 연구소

Study on Phase Relation and Synthesis of Pyrochlore in the System of Ca-Ce-Zr-Ti-O

Soo-Chun Chae^{1*}, In-Kook Bae¹, Young-Nam Jang¹ and S.V. Yudintsev²

¹Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Staromonetny 35, Moscow 109017, Russia

Pyrochlore is known as one of the most promising materials for the immobilization of radionuclide in high level waste. This study included the synthesis, phase relation and characteristics of pyrochlore($\text{CaCeZr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$, $x=0.2\sim 2.0$) in the system of Ca-Ce-Zr-Ti-O. Using the CPS(Cold pressing and sintering) method, the mixtures of CaCO_3 , CeO_2 , ZrO_2 and TiO_2 oxides were pressed, and sintered at $1100\sim 1600^\circ\text{C}$ for 20 hours. The optimal synthetic conditions at various compositions were differed from 1300 to 1600°C Even in the optimal temperatures, pyrochlore or fluorite coexisted with minor amount of perovskite, CeO_2 or $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$. It was confirmed that pyrochlore and fluorite structures were stable at $x\leq 0.6$ and $x\geq 1.0$, respectively. Especially, the compositions of pyrochlore or fluorite showed non-stoichiometric compositions in that contents of Ca and Ti were more deficient and those of Zr and Ce were more excess than batch compositions with the increase of x value. These characteristics stemmed from the behavior of elements occupied at eight- and six-coordinated site, and then caused the coexistence of perovskite, CeO_2 or $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ along with pyrochlore or fluorite.

Key words : pyrochlore, perovskite, immobilization, sintering, Synroc

고준위 폐기물 내에 함유된 핵종을 고정화시킬 수 있는 매트릭스로써 파이로클로어(pyrochlore; $\text{CaCeZr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$, $x=0.2\sim 2.0$)를 합성하여 상평형 관계 및 특성을 연구하였다. 합성방법은 CPS법이었으며, $1100\sim 1600^\circ\text{C}$ 에서 20시간 동안 가열하였다. 실험결과, 최적 합성조건은 각각의 조성에 따라 $1300\sim 1600^\circ\text{C}$ 로 다양하였다. 최적 합성조건에서 파이로클로어 또는 형석구조를 나타내는 산화물(이하 '형석'으로 기재)은 소량의 페롭스카이트와 더불어 CeO_2 또는 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 와 공존하였다. 또한 원조성인 $\text{CaCeZr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$ 중 $x\leq 0.6$ 인 경우 파이로클로어 구조가, 그리고 $x\geq 1.0$ 에서는 형석구조가 안정한 것을 확인하였다. 특히 x 값의 증가에 따라, Ca 및 Ti 성분이 결핍되었으며, 이와는 대조적으로 Zr과 Ce가 초과됨으로써 비화학양론적 조성을 나타내었다. 이러한 특성은 팔배위와 육배위를 차지하고 있는 원소들의 거동에 의한 것으로, 파이로클로어 또는 형석이 단일상이 아니라 페롭스카이트, CeO_2 및 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 와 공존하는 원인이 된 것으로 사료된다.

주요어 : 파이로클로어, 페롭스카이트, 고정화, 소결, 인공암석

1. 서 론

핵연료주기(nuclear fuel cycle) 또는 핵무기로부터

회수된 핵분열성 원소 등에 대한 처분방법은 인류의 건강과 밀접한 관계를 갖는다. 또한 경제적으로 핵연료자원을 공급받기 위한 재처리과정에서 파생되는 액

*Corresponding author: chae@kigam.re.kr

상의 고준위 폐기물(sludges)은, 매우 위험한 핵종원소를 포함하고 있으므로 이들 핵종을 고정화시킬 수 있는 물질이 요구된다. 이러한 관점에서, 방사성 폐기물에 대한 유리질화(vitrification)는 고정화에 있어 가장 오랫동안 연구되어 온 방법이다. 그러나 유리질은 열역학적으로 불안정하며, 또한 탈유리질화 과정(devitrification)을 겪을 수 있기 때문에, 이로 인하여 화학적 내구성이 감소됨으로써, 핵종이 생태계로 노출될 가능성이 있다(Sobolev *et al.*, 1995). 이러한 단점을 해소하기 위하여 유리질 매트릭스의 대안으로, Ringwood (1985)와 Ringwood 등(1988)은 지르코놀라이트(zirconolite), 페롭스카이트 및 홀랜드사이트(hollandite) 등의 광물들로 구성된 인공암석 즉, "Synroc"을 제시하였고, 이는 결정질 매트릭스의 효시가 되었다. 그들은 방사성 원소를 함유하고 있는 천연광물이 수 천년 동안 자연계에서 안정하게 존재하고 있는 현상에 착안하였다. 이후 다양한 매트릭스에 대한 합성 및 특성 연구가 수행되었다(Vance *et al.*, 1995; Luo *et al.*, 1998; Kulkarni *et al.*, 2000; Feighery *et al.*, 2001; Begg *et al.*, 2001 a,b; Laverov *et al.*, 2001; Laverov *et al.*, 2002; Teterin *et al.*, 2004). 이러한 많은 매트릭스 중, 현재까지 유망한 것으로 관심의 초점을 받고 있는 것은 파이로클로어 구조를 갖는 산화물(이하 파이로클로어로 표기)이다.

파이로클로어는 일반적으로 $[A_2]^{VIII}[B_2]^{VI}O_7$ 인 화학조성식으로 표현되며, 이때, A자리는 악티나이드 및 란타계열의 원소가 그리고 B자리는 Ti, Hf, Sn 혹은 Zr 등의 원소가 점유될 수 있다. 파이로클로어는 형식구조(공간군 $Fm\bar{3}m$)에서 유래된 구조(공간군 $Fd\bar{3}m$)로, 형식구조 중 산소가 1/8이 결핍되어 있다. 이와 같이 양이온이 차지하는 두 가지의 자리(A- and B-sites)가 존재 때문에 형식격자의 두 배에 해당되는 격자상수를 가진다.

파이로클로어는 화학조성에 따라 물리·화학적 성질이 매우 다르기 때문에 다양한 계에서의 파이로클로어의 합성 연구가 요구된다. 예를 들어, $Gd_2Ti_2O_7$ 와 $Gd_2Zr_2O_7$ 는 유사한 화학조성을 갖고 있지만, $Gd_2Ti_2O_7$ 은 비교적 저온에서 쉽게 합성되는 반면, $Gd_2Zr_2O_7$ 은 $Gd_2Ti_2O_7$ 보다 약 300°C 이상 높은 온도에서 합성된다(채수천 등, 2004). 또한 방사선照射(irradiation) 실험을 통한 원자구조의 안정성, 즉 핵붕괴에 의한 비정질화 기간을 측정한 결과, $Gd_2Ti_2O_7$ 은 1000년 그리고 $Gd_2Zr_2O_7$ 은 수 백만년 이상의 기간이 소요되는 등 양자간에 상당한 차이를 보이고 있다(Weber and Ewing,

2000). 따라서 다양한 조성을 가진 파이로클로어의 합성 및 이에 대한 특성평가가 무엇보다 중요하다. 특히 각 계의 조건에 따른 안정성을 연구함으로써, 차후 매트릭스 개발의 기초 자료로 활용될 수 있으며, 경우에 따라서는 이러한 공존상 중 새로운 유망 매트릭스를 찾을 수 있는 기회가 되기도 한다.

따라서 본 연구에서는 Ca-Ce-Zr-Ti-O 계에서의 파이로클로어의 생성과정, 공존상 및 최적 합성조건을 제시코자 하였다.

2. 실험방법

출발물질은 $CaCO_3$ (Hight Purity Chemicals, 99.99%), TiO_2 (Rare Metallic Co., Ltd., 99.9%), CeO_2 (Johnson Matthey, 99.9%) 및 ZrO_2 (Rare Metallic Co., 3N) 등을 사용하였다. 다양한 조성을 가진 파이로클로어($CaCeZr_xTi_{2-x}O_7$; $x=0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0$)의 합성을 위하여 정밀저울로 평량한 후 혼합하였다. 혼합된 시료는 상온에서 400 kgf/cm²의 압력으로 성형한 후, 1200~1600°C 범위에서 반응시켰다. 소결반응은 분위기를 조절할 수 있는 슈퍼칸탈(superkanthal) 히터가 장착한 실린더형 전기로에서 20시간동안 실행되었다. Ce-파이로클로어의 생성에 필요한 Ce의 최대 전하인 +4가로 안정화시키기 위해 산소분위기를 조성하였다. 합성된 시료의 상동정을 위하여, 후연 모노크로메터(monochrometer)가 부착된 Phillip사의 X-선 분말회절기(모델명 : Xpert MPD powder diffractometer, Cu-K α tube; accelerate voltage : 40 kV, current : 30mA)를 사용하였다. 또한 각 상들에 대한 분포양상 및 성분분석을 위해 JEOL사의 SEM/EDS(JSM-5610LV) 분 석장비를 이용하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1. XRD 분석 결과

3.1.1. $CaCeZr_xTi_{2-x}O_7(x=0.2)$ 조성으로부터의 파이로클로어 합성(Fig. 1a and Table 1)

최저 소결온도인 1200°C에서, 초기물질인 CeO_2 가 최대 회절강도를 보이며, 페롭스카이트 및 파이로클로어 그리고 미약하나마 TiO_2 가 관찰되었다. 1300°C로 소결온도가 증가시, TiO_2 가 소멸되었으며, 페롭스카이트($d=2.71\text{\AA}$: 페롭스카이트의 최대 회절강도에 해당하는 d-spacing값 : 이하 페롭스카이트-I으로 기재) 및 CeO_2 의 회절강도는 현격히 감소되는 대신 파이로클로

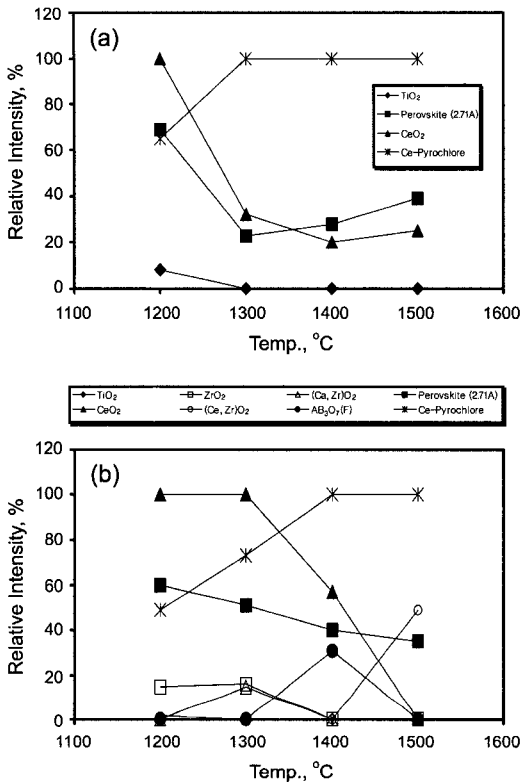


Fig. 1. Relative intensities of phases in the matrices synthesized from (a) $\text{CaCeZr}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_7$ and (b) $\text{CaCeZr}_{0.6}\text{Ti}_{1.4}\text{O}_7$ batch compositions. The real compositions of $(\text{Ca, Zr})\text{O}_2$ and $(\text{Ce, Zr})\text{O}_2$ are $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ and $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, respectively.

어가 최대 회절강도를 보였으며, 이러한 경향은 온도가 증가(1400~1500°C)되어도 큰 변화를 보이지 않았다. 또한 본 실험의 최대 가열온도인 1600°C에서는 완전히 용융되었다. 이들 결과로부터 본 조성상의 파이로클로어의 최적합성 조건이 1300~1400°C범위를 암시하고 있다.

3.1.2. $\text{CaCeZr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7(x=0.6)$ 조성으로부터의 파이로클로어 합성 (Fig. 1b and Table 1)

본 조성 역시 최저 소결온도인 1200°C에서 초기물질인 CeO_2 가 최대 회절강도를 나타내는 한편, TiO_2 와 바델리아이트(baddeleyite; monoclinic- ZrO_2)는 물론 파이로클로어 및 페롭스카이트-I이 관찰되었다. 1300°C로 소결온도가 증가시, TiO_2 가 소멸되는 대신 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 이 관찰되며, 페롭스카이트-I은 약간 감소되는 반면 파이로클로어는 약간 증가되었다. 그러나 여전히 CeO_2 는 최대 회절강도를 나타내었고 바델리아이트 역

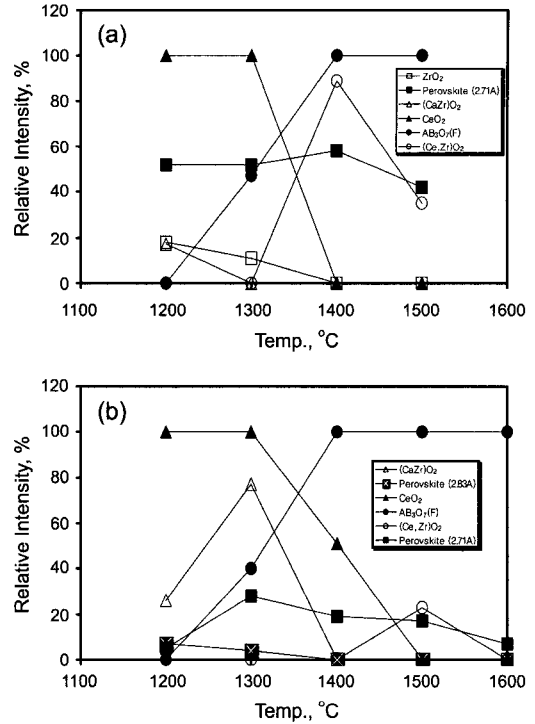


Fig. 2. Relative intensities of phases in the matrices synthesized from (a) $\text{CaCeZr}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_7$ and (b) $\text{CaCeZr}_{1.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_7$ batch compositions.

시 관찰되었다. 1400°C에서 처음으로 파이로클로어가 최대회절 강도를 보였으며, 페롭스카이트-I과 CeO_2 는 점차 감소되는 경향을 보였다. 또한 1300°C에서 생성되었던 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 가 소멸됨으로써, 본 상이 파이로클로어의 형성과정 중 중간상임을 나타내고 있다. 특히 동일한 화학식을 갖는 파이로클로어와 형석구조를 나타내는 상(A_3BO_7 ; 이하 ‘형석’으로 표기)이 공존됨으로써, 비평형상태임을 암시하고 있다. 1500°C에서 페롭스카이트-I의 회절강도가 다소 감소하였으며, CeO_2 와 ‘형석’이 완전히 소멸되는 대신, CeO_2 와 유사한 성분을 갖는 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 가 관찰되었다. 본 화학조성 역시 $x=0.2$ 인 조성과 마찬가지로 1600°C에서 용융되었다.

3.1.3. $\text{CaCeZr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7(x=1.0)$ 조성으로부터의 파이로클로어 합성 (Fig. 2a and Table 1)

Zr과 Ti의 함량을 동일하게 첨가한 시료인 본 조성은 최저 소결온도인 1200°C에서 초기물질인 바델리아이트와 최대 회절강도를 보이는 CeO_2 그리고 페롭스카이트-I 및 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 가 관찰되었다. 1300°C에서는 처음으로 ‘형석’이 관찰되는 반면 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 가 소멸

Table 1. Relative intensities of phases formed from various composition systems.

Temp.	TiO ₂ (3.25)	ZrO ₂ (3.16)	Ca _{0.15} Zr _{0.85} O _{1.85} (2.97)	Pero. (2.71)	Pero (2.83)	CeO ₂ (3.12)	Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ (3.09)	A ₃ BO ₇ (Flu) (3.01)	Ce-pyro (2.93)
CaCeZr_{0.2}Ti_{1.8}O₇									
Ce-16	1200	8	-	-	69	100	-	-	65
Ce-1	1300	-	-	-	23	32	-	-	100
Ce-6	1400	-	-	-	28	20	-	-	100
Ce-11	1500	-	-	-	39	25	-	-	100
Ce-21	1600	melt							
CaCeZr_{0.6}Ti_{1.4}O₇									
Ce-17	1200	2	15	-	60	100	-	-	49
Ce-2	1300	-	16	15	51	100	-	-	73
Ce-7	1400	-	-	-	40	57	-	31	100
Ce-12	1500	-	-	-	35	-	49	-	100
Ce-22	1600	melt							
CaCeZr_{1.0}Ti_{1.0}O₇									
Ce-18	1200	-	18	17	52	100	-	-	-
Ce-3	1300	-	11	-	52	100	-	47	-
Ce-8	1400	-	-	-	58	-	89	100	-
Ce-13	1500	-	-	-	42	-	35	100	-
Ce-23	1600	melt							
CaCeZr_{1.4}Ti_{0.6}O₇									
Ce-19	1200	-	-	26	5	7	100	-	-
Ce-4	1300	-	-	77	28	4	100	-	40
Ce-31	1400	-	-	35	19	-	51	-	100
Ce-14	1500	-	-	-	17	-	-	23	100
Ce-32	1600	-	-	-	7	-	-	-	100
CaCeZr_{1.8}Ti_{0.2}O₇									
Ce-20	1200	-	-	47	-	33	100	-	-
Ce-5	1300	-	-	75	-	25	100	-	57
Ce-10	1400	-	-	20	-	19	57	-	100
Ce-15	1500	-	-	-	-	11	-	7	100
Ce-33	1600	-	-	-	-	7	-	-	100
CaCeZr₂O₇									
Ce-26	1200	-	-	94	-	79	100	-	17
Ce-27	1300	-	-	53	-	61	100	-	49
Ce-28	1400	-	-	-	-	39	26	-	100
Ce-29	1500	-	-	-	-	25	-	-	100
Ce-30	1600	-	-	-	-	11	-	-	100

*Unit of number in the parenthesis is Å.

되었으나, 바텔리아이트, 페롭스카이트-I 및 CeO₂의 회절강도는 1200°C에서와 거의 유사하였다. 1400°C에서는 ‘형석’이 최대 회절강도를 보였고, CeO₂와 바텔리아이트가 완전히 소멸되는 대신 이들 두 가지 성분으로 구성된 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂가 처음으로 생성되었고 페롭스카이트-I 또한 관찰되었다. 1500°C에서 관찰되는 상은 1400°C와 동일하지만, ‘형석’을 제외하고는 회절강도가 다소 감소되는 경향을 보였다. 그리고 이 조성 역시 1600°C에서 완전히 용융되었다.

3.1.4. CaCeZr_xTi_{2-x}O₇(x=1.4) 조성으로부터의 파이로클로어 합성(Fig. 2b and Table 1)

최저 소결온도인 1200°C에서 초기물질인 CeO₂가 최대 회절강도를 보였으며, Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}와 더불어 미약하나마 페롭스카이트-I와 또 다른 종류의 페롭스카이트(d=2.83Å: 이하 페롭스카이트-II로 기재)가 관찰되었다. 1300°C에서, 처음으로 ‘형석’이 관찰되었으며, Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} 및 페롭스카이트-I의 회절강도가 증가된 반면, 페롭스카이트-II는 감소되는 추세를 보였다. 또

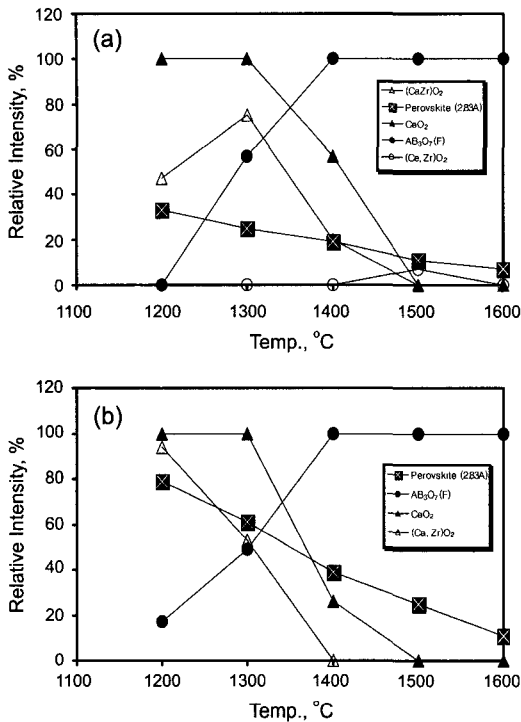


Fig. 3. Relative intensities of phases in the matrices synthesized from (a) $\text{CaCeZr}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$ and (b) $\text{CaCeZr}_{2.0}\text{O}_7$ batch compositions.

한 CeO_2 는 여전히 최대 회절강도를 보였다. 1400°C에서 페롭스카이트-II가 소멸되었으며, $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$, CeO_2 및 페롭스카이트-I의 회절강도가 감소된 대신 처음으로 ‘형석’이 최대 회절강도를 보였다. 1500°C에서 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 와 CeO_2 가 완전히 소멸된 반면 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 가 새로 생성되었으며 ‘형석’이 최대 회절강도를 보였고 페롭스카이트-I 역시 관찰되었다. 본 실험의 최대 소결온도였던 1600°C에서, 최대 회절강도를 보이는 ‘형석’과 더불어 페롭스카이트-I이 관찰되었다.

3.1.5. $\text{CaCeZr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7(x=1.8)$ 조성으로부터의 파이로클로어 합성 (Fig. 3a and Table 1)

최저 소결온도인 1200°C에서 초기물질인 CeO_2 가 최대 회절강도를 보였으며, $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 와 더불어 페롭스카이트-II가 관찰되었다. 1300°C에서, CeO_2 가 최대 회절강도를 보였고, 페롭스카이트-II의 회절강도가 약간 감소된 반면, $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 의 강도가 약간 증가되었고, 처음으로 ‘형석’이 생성되었다. 1400°C에서 페롭스카이트-II, CeO_2 및 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 의 회절강도가 감소된 반면, ‘형석’이 최대 회절강도를 보였다.

1500°C에서 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 와 CeO_2 가 완전히 소멸된 반면 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 가 새로 생성되었으며, 페롭스카이트-II의 회절강도는 약간 감소되었다. 본 실험의 최대 소결온도였던 1600°C에서는 최대 회절강도를 보이는 ‘형석’과 더불어 페롭스카이트-II 만이 공존하는 특징을 보였다.

3.1.6. $\text{CaCeZr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7(x=2.0)$ 조성으로부터의 파이로클로어 합성 (Fig. 3b and Table 1)

최저 소결온도인 1200°C에서 CeO_2 가 최대 회절강도를 보였으며, 페롭스카이트-II, $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 가 상당한 회절강도를, 그리고 미약하나마 ‘형석’이 관찰되었다. 1300°C에서, $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 및 페롭스카이트-II가 약간 감소된 반면, ‘형석’의 회절강도는 약간 증가되는 경향을 보였다. 1400°C에서, $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 가 완전히 소멸되었고, 페롭스카이트-II 및 CeO_2 의 회절강도가 급격히 감소된 반면 ‘형석’은 처음으로 최대 회절강도를 보였다. 1500°C에서, CeO_2 는 완전히 소멸되었고, 페롭스카이트-II의 회절강도가 약간 감소되는 경향을 보였다. 1600°C에서 페롭스카이트-II의 회절강도가 감소하기는 하였으나, 여전히 ‘형석’과 공존하였다.

3.2. SEM/EDS 분석 결과

각 조성에 따른 상들의 화학조성을 관찰하기 위하여 SEM/EDS 분석을 실시하였다 (Table 2). 기본 화학식인 $\text{CaCeZr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7(x=0.2\sim 1.8)$ 로 대표되는 각 조성에서 파이로클로어의 최적 합성조건에서 소결된 시료를 대상으로 하였다 (Fig. 4).

$x=0.2$ 인 조성에서 합성된 시료의 경우, 기질부는 연 회색의 파이로클로어로 구성되었으며, 밝은 색의 CeO_2 및 소량의 암회색을 띠는 페롭스카이트가 관찰되었으며 (Fig. 5a), $x=0.6$ 인 경우 $x=0.2$ 와 유사한 분포를 하고 있기는 하였으나, CeO_2 대신 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 가 관찰된다는 점에서 차이를 보였다 (Fig. 5b). 이러한 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 의 존재는 초기물질인 CeO_2 와 ZrO_2 의 반응산물로 사료된다. $x=1.0$ 조성의 경우 $x=0.6$ 과 동일한 합성상들이 존재하지만, 상들의 입도가 작은 것으로 미루어 반응시간이 불충분하였음을 시사하고 있다 (Fig. 5c). $x=1.4$ 과 1.8인 경우, ‘형석’ 및 페롭스카이트 만이 관찰되었으며, 30~50 μm 인 비교적 큰 입도를 보였다. 이는 전술한 시료($x=0.2\sim 1.0$)에 비해 고온 (1600°C)으로 가열된 결과, 결정화 속도가 증가한 데 원인이 있는 것으로 보인다 (Fig. 5d and Fig. 5e).

분석된 파이로클로어 또는 ‘형석’의 조성을 (Ca+Ce)-

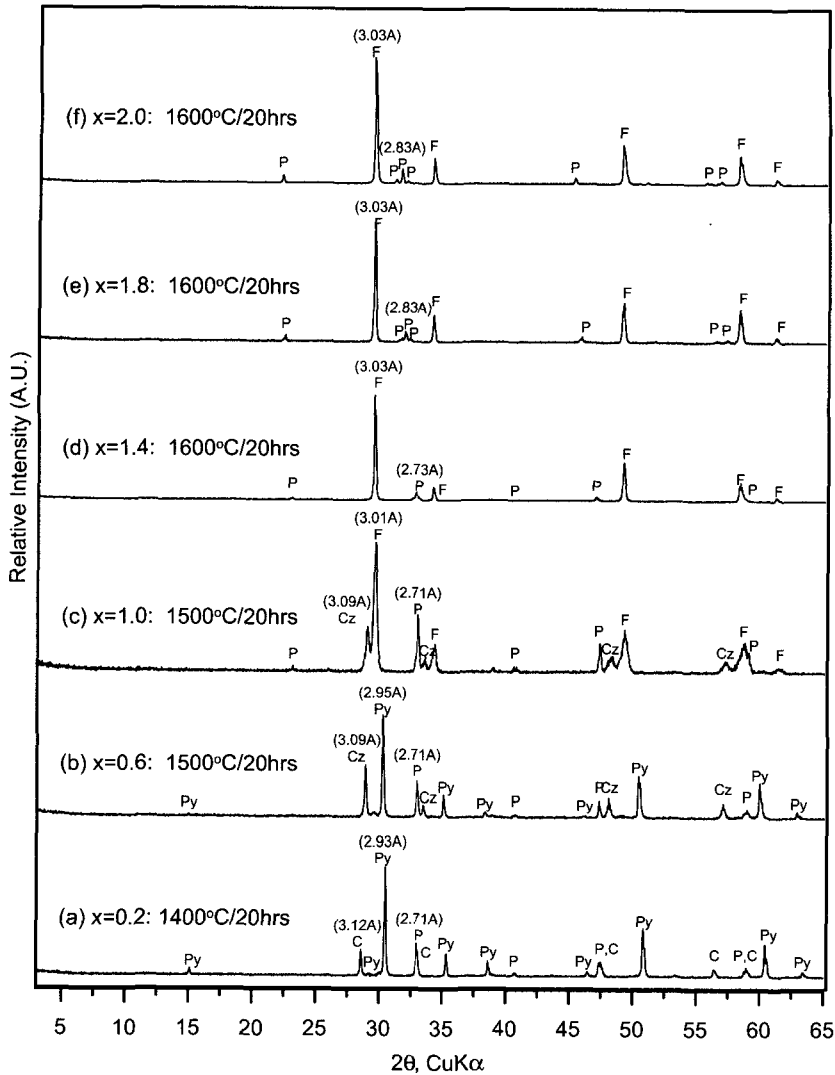


Fig. 4. XRD patterns of phases synthesized in optimal conditions from $\text{CaCeZr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$ batch composition. Abbreviations : Py (Pyrochlore), P (Perovskite), C (CeO_2 ; Cerianite), Cz (Ce-Zr-O oxide), F (Fluorite).

Ti-Zr 삼각도형에 도시함으로써 화학조성 변화를 관찰하였다(Fig. 6). 파이로클로어의 경우($x=0.2\sim0.6$), 화학양론적 조성과 유사하였으나, ‘형석’의 경우($x=1.0\sim1.8$)는 원조성과 상당한 차이를 보였다(Table 2). 즉 $\text{CaCeZr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$ ($x=1.0\sim1.8$) 조성으로부터 합성된 ‘형석’의 경우, Ca:Ce=1:1인 동일한 조성으로 반응실험을 하였음에도 불구하고, 실제 분석된 Ca의 몰수는 파이로클로어의 약 1/3에 불과하였다. 특히 원조성에서, Zr의 함량을 변화($x=1.0\sim1.8$)시켰음에도 불구하고, 거의 유사($x=1.9\sim2.2$)하였다(Table 2). 이러한 화학조성간의 특성은 결과적으로 $\text{CaCeZr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$ 조성에 있어

서 두 가지 상 즉 파이로클로어와 ‘형석’의 형성에 있어 주된 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

4. 토 의

Ca-Ce-Zr-Ti-O 계에서 관찰되는 생성상은 초기물질을 제외하고는 페롭스카이트, 파이로클로어, $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$, $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 및 형석구조를 가지는 A_3BO_7 산화물이다. 페롭스카이트, 파이로클로어(형석구조를 갖는 A_3BO_7 산화물 포함)는 출발조성, 즉 x 값의 변화에 따라 약간의 차이를 보인다. 즉 Zr의 함량이

Table 2. Chemical compositions of pyrochlore, fluorite and perovskite synthesized from batch compositions, $\text{CaCeZr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$ ($x=0.2\sim 1.8$).

No.	Temp.	CaO	CeO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	Chemical composition	Phases
Ce- 6 ($x=0.2$)	1400	13.36	39.06	10.83	35.75	$\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_7$	Py
		12.95	42.05	5.78	39.21	$\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{1.0}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{1.9}\text{O}_7$	Py
Ce-12 ($x=0.6$)	1500	11.23	36.72	25.24	26.81	$\text{Ca}_{0.8}\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{1.4}\text{O}_7$	Py
		11.47	37.57	25.69	25.27	$\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{1.3}\text{O}_7$	Py
		6.22	34.23	55.28	4.27	$\text{Ca}_{0.5}\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{2.1}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_7$	F
Ce-13 ($x=1.0$)	1500	5.71	36.25	53.88	4.16	$\text{Ca}_{0.5}\text{Ce}_{1.0}\text{Zr}_{2.0}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$	F
		5.92	33.11	55.92	5.05	$\text{Ca}_{0.5}\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{2.1}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_7$	F
		3.32	40.82	54.13	1.73	$\text{Ca}_{0.3}\text{Ce}_{1.1}\text{Zr}_{2.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_7$	F
Ce-24 ($x=1.4$)	1600	3.61	40.36	54.95	1.08	$\text{Ca}_{0.3}\text{Ce}_{1.1}\text{Zr}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$	F
		3.44	39.16	56.38	1.02	$\text{Ca}_{0.3}\text{Ce}_{1.1}\text{Zr}_{2.2}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_7$	F
		3.65	42.13	53.02	1.20	$\text{Ca}_{0.3}\text{Ce}_{1.2}\text{Zr}_{2.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_7$	F
Ce-25 ($x=1.8$)	1600	4.49	45.53	48.43	1.55	$\text{Ca}_{0.4}\text{Ce}_{1.3}\text{Zr}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_7$	F
		5.16	45.24	48.37	1.23	$\text{Ca}_{0.5}\text{Ce}_{1.3}\text{Zr}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_7$	F
Ce- 6 ($x=0.2$)	1400	25.47	22.20	0.65	51.68	$\text{Ca}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_3$	Pe
Ce-12 ($x=0.6$)	1500	28.27	16.13	1.86	53.74	$\text{Ca}_{0.7}\text{Ce}_{0.1}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_3$	Pe
Ce-13 ($x=1.0$)	1500	31.07	12.71	2.23	54.00	$\text{Ca}_{0.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_3$	Pe
Ce-24 ($x=1.4$)	1600	22.98	42.48	1.79	32.75	$\text{Ca}_{0.7}\text{Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$	Pe
		22.46	42.78	1.63	33.13	$\text{Ca}_{0.7}\text{Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$	Pe
Ce-25 ($x=1.8$)	1600	25.15	38.53	2.84	33.47	$\text{Ca}_{0.8}\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$	Pe
		23.06	39.24	5.03	32.67	$\text{Ca}_{0.7}\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$	Pe

Py : pyrochlore, F : fluorite, Pe : perovskite

Table 3. Optimal conditions, lattice parameters and average radii of elements with coordinated sites in each system.

	Optimal Conditions		Average Ionic Radii		A/B
	Temp., °C	Time, hrs	A	B	
$\text{CaCeZr}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_7$	1400	20	0.1045	0.0617	1.6951
$\text{CaCeZr}_{0.6}\text{Ti}_{1.4}\text{O}_7$	1500	20	0.1045	0.0640	1.6341
$\text{CaCeZr}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_7$	1500	20	0.1045	0.0663	1.5774
$\text{CaCeZr}_{1.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_7$	1600	20	0.1045	0.0686	1.5244
$\text{CaCeZr}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$	1600	20	0.1045	0.0709	1.4749
$\text{CaCeZr}_{2.0}\text{O}_7$	1600	20	0.1045	0.0720	1.4514

A : average ionic radii of Ca and Ce in 8-coordinated site, B : average ionic radii of Zr and Ti in 6-coordinated site.

증가함에 따라 페롭스카이트 및 파이로클로어(형석구조를 갖는 A_3BO_7 산화물 포함)의 최대 회절강도를 나타내는 d값이 증가되는 경향을 보였다(Table 1). $\text{CaCeZr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$ 조성에서, $x=1.4$ 까지 2.71Å의 페롭스카이트-I가 지배적이었으나 $x=1.4$ 이상인 경우, 2.83Å 이상의 저면간격을 가지는 페롭스카이트-II가 주종을 이루었다(Table 1). 파이로클로어의 경우에는 x값의 증가에 따라 형석구조를 갖는 A_3BO_7 산화물로의 상전이 가 특징적이다. 즉 $x=0.6$ 까지 2.93Å의 파이로클로어가 관찰되었으나, $x=1.0$ 이상인 경우에는 파이로클로어 대신 3.01Å의 형석구조를 가지는 A_3BO_7 산화물이 관찰되었다(Table 1). 이와 같이 파이로클로어로부터 형석

구조로의 상전이는 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 화학조성을 가진 파이로클로어에서도 나타난다. 즉 1550°C를 기준으로 그 이하에서는 파이로클로어 구조가, 그리고 그 이상에서는 형석구조가 안정한 경향을 보인다(Wang *et al.*, 2003). 따라서 본 연구 대상인 Ca-Ce-Zr-Ti-O 계 역시 Gd-Zr-O 계와 유사한 상전이 현상이 존재함을 확인하였다.

이 같은 상전이 현상은 육배위 자리를 점하고 있는 Zr 및 Ti 그리고 팔배위 자리를 점하는 Ca 및 Ce 이온 간의 이온반경비에 기인된 것으로 사료된다. Yamamura 등(2003)과 Begg 등(2001a)에 따르면, $[\text{A}_2]^{VIII}[\text{B}_2]^{VI}\text{O}_7$ 인 화학조성에 있어, 합성된 상이 파이로클로어 구조를

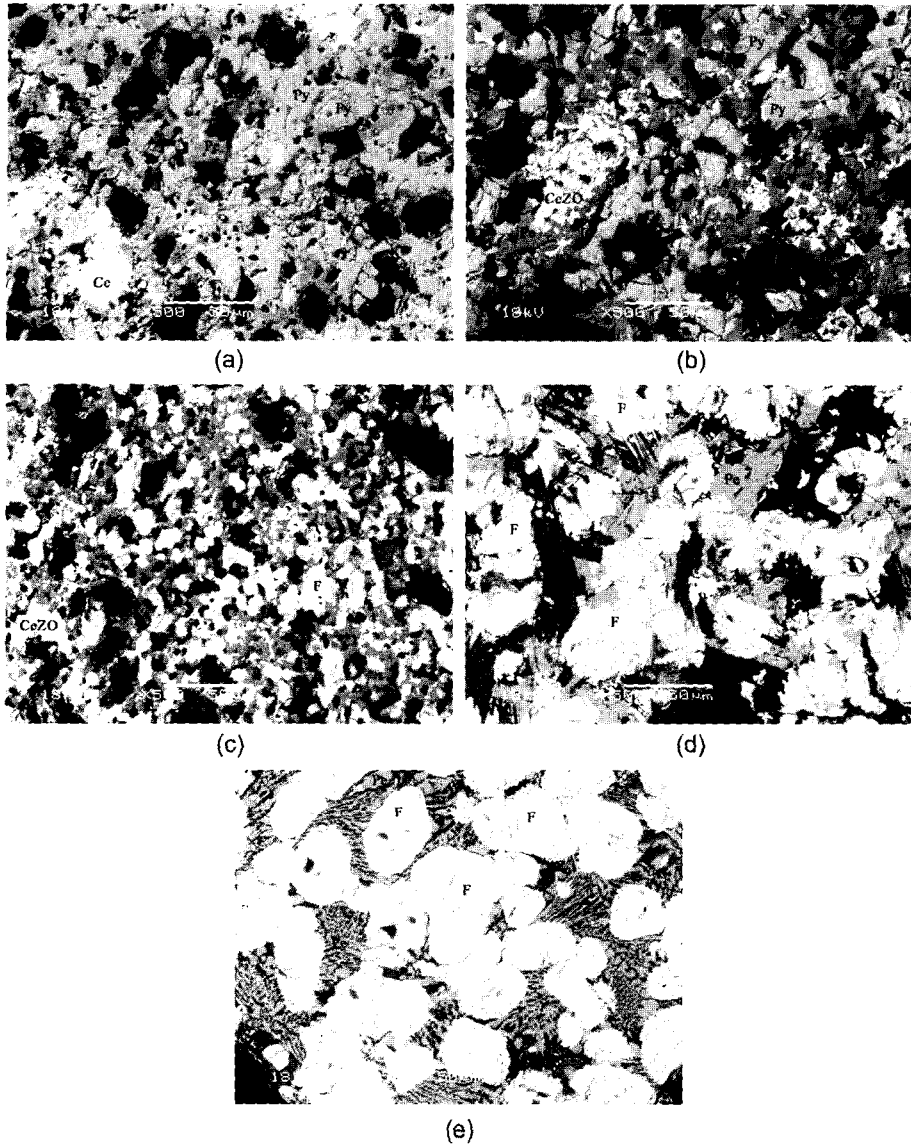


Fig. 5. BSE images of specimens synthesized from batch compositions, $\text{CaCeZr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$ (a) at $x=0.2$, (b) at $x=0.6$, (c) at $x=1.0$, (d) at $x=1.4$ and (e) at $x=1.8$. Abbreviations : Py (pyrochlore), F (fluorite), Pe (perovskite), CeZrO ($\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$)

갖느냐 또는 형석구조를 갖느냐 여부는 육배위 및 팔배위를 점하고 있는 양이온의 이온반경비($r(\text{A}^{\text{VIII}})/r(\text{B}^{\text{VI}})$)와 밀접한 관계를 갖는 것으로 알려져 있다. 즉 일반적으로 등축정계에 속하는 파이로클로어 및 형석구조는 각각 $[r(\text{A}^{\text{VIII}})/r(\text{B}^{\text{VI}})]=1.46\sim 1.78$ 와 $[r(\text{A}^{\text{VIII}})/r(\text{B}^{\text{VI}})]<1.46$ 인 범위에서, 그리고 단사정계 구조는 $[r(\text{A}^{\text{VIII}})/r(\text{B}^{\text{VI}})]>1.78$ 인 범위에서 안정하다(Begg *et al.*, 2001a).

본 연구에서, 각 화학양론적 조성으로부터 계산된 이온반경비를 토대로 볼 때, $\text{CaCeZr}_2\text{O}_7$ 인 조성($[r(\text{A}^{\text{VIII}})/r(\text{B}^{\text{VI}})]$

$[r(\text{B}^{\text{VI}})]=1.45$)을 제외하고는 모든 조성이 파이로클로어 구조를 가질 것으로 예상되었다(Table 3). 그러나 실제 XRD분석 결과, 화학양론적 조성으로부터 계산된 이온반경비와는 무관하게 $x\leq 0.6$ 에서만 파이로클로어가 생성되었고, 그 이상에서는 ‘형석’이 생성되었음을 확인하였다. 이와 같은 양상은 반경량적이나 EDS의 분석결과를 통해서도 재확인될 수 있었다.

각 조성별 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 상의 실제 조성 및 이로부터 계산된 이온반경비는 $x=0.2$ 의 경우, $[\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.9-1.0}]$

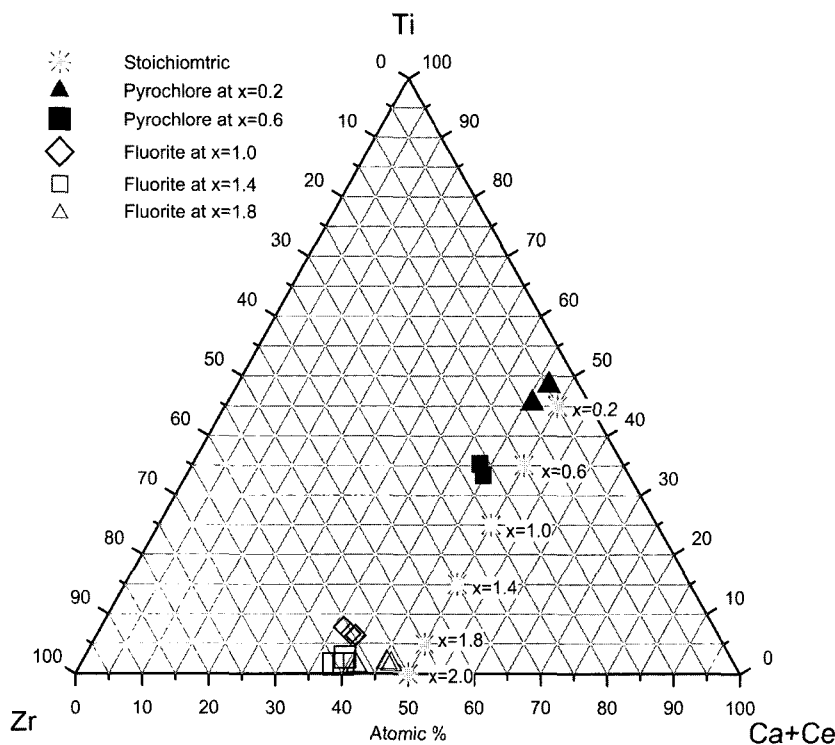


Fig. 6. (Ca+Ce)-Ti-Zr diagrams of pyrochlore and fluorite synthesized from $\text{CaCeZr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$ compositions.

$[\text{Zr}_{0.2-0.4}\text{Ti}_{1.8-1.9}]\text{O}_7([\text{r}(\text{A})^{\text{VIII}}/\text{r}(\text{B})^{\text{VI}}]=1.679-1.696)$, $x=0.6$ 의 경우, $[\text{Ca}_{0.8-0.9}\text{Ce}_{0.9}][\text{Zr}_{0.8-0.9}\text{Ti}_{1.3-1.4}]\text{O}_7([\text{r}(\text{A})^{\text{VIII}}/\text{r}(\text{B})^{\text{VI}}]=1.603-1.608)$, $x=1.0$ 의 경우, $[\text{Ca}_{0.5}\text{Ce}_{0.9-1.0}][\text{Zr}_{2.0-2.1}\text{Ti}_{0.2-0.3}]\text{O}_7([\text{r}(\text{A})^{\text{VIII}}/\text{r}(\text{B})^{\text{VI}}]=1.439-1.449)$, $x=1.4$ 의 경우, $[\text{Ca}_{0.3}\text{Ce}_{1.1}][\text{Zr}_{2.1-2.2}\text{Ti}_{0.1}]\text{O}_7([\text{r}(\text{A})^{\text{VIII}}/\text{r}(\text{B})^{\text{VI}}]=1.397-1.398)$, $x=1.8$ 의 경우, $[\text{Ca}_{0.3-0.5}\text{Ce}_{1.2-1.3}][\text{Zr}_{1.9-2.1}\text{Ti}_{0.1}]\text{O}_7([\text{r}(\text{A})^{\text{VIII}}/\text{r}(\text{B})^{\text{VI}}]=1.399-1.410)$ 였다.

이와 같이 이온반경비를 계산한 결과, $x \leq 0.6$ 인 경우, 파이로클로어 구조 그리고 $x \geq 1.0$ 인 경우, 형석구조의 안정영역 내에 속함으로써 XRD 분석 결과와 일치하였다. 각 조성의 화학식에서 Zr의 함량이 적은 조성($x=0.2 \sim 0.6$)에서는 대체로 화학양론적 조성에 근접하였다. 그러나 형석구조를 보이는 조성($x=1.0 \sim 1.8$)에서, x 값(Zr의 함량)이 증가함에 따라, 팔배위 자리를 차지하고 있는 Ca의 몰비는 화학양론적 조성에 비해 상당히 감소($\text{Ca}=0.3 \sim 0.5$)된 반면, Ce는 다소 증가($\text{Ce}=0.9 \sim 1.3$)하였고, 이들의 원자 몰비의 합($\text{Ca}+\text{Ce}=1.4 \sim 1.8$)은 각 화학양론적 원자몰비($\text{Ca}+\text{Ce}=2.0$)보다 적었다. 또한 육배위 자리는 Zr이 초과된 반면 Ti은 부족한 상태였다. 결과적으로, 모든 조성에 있어서 팔배위에서의 양이온의 몰비의 합의 부족 및 육배위 자리에서의 양

이온의 초과분(특히 Zr)은 파이로클로어 또는 형석구조의 형성을 위하여, Zr의 일부가 팔배위 자리로 분배되어야 할 것으로 판단되었다. 이러한 가정 하에서 화학식을 아래와 같이 변환시켰으며, 이를 토대로 이온반경비를 재계산하였다. 결과적으로, $x=0.2$ 의 경우, $[\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.9-1.0}\text{Zr}_{0.2}]^{\text{VIII}}[\text{Zr}_{0.0-0.2}\text{Ti}_{1.8-1.9}]^{\text{VI}}\text{O}_7([\text{r}(\text{A})^{\text{VIII}}/\text{r}(\text{B})^{\text{VI}}]=1.673-1.694)$, $x=0.6$ 의 경우, $[\text{Ca}_{0.8-0.9}\text{Ce}_{0.9-1.0}\text{Zr}_{0.3}]^{\text{VIII}}[\text{Zr}_{0.5-0.6}\text{Ti}_{1.3-1.4}]^{\text{VI}}\text{O}_7([\text{r}(\text{A})^{\text{VIII}}/\text{r}(\text{B})^{\text{VI}}]=1.586-1.588)$, $x=1.0$ 의 경우, $[\text{Ca}_{0.5}\text{Ce}_{0.9-1.0}\text{Zr}_{0.6}]^{\text{VIII}}[\text{Zr}_{1.4-1.5}\text{Ti}_{0.2-0.3}]^{\text{VI}}\text{O}_7([\text{r}(\text{A})^{\text{VIII}}/\text{r}(\text{B})^{\text{VI}}]=1.376-1.380)$, $x=1.4$ 의 경우, $[\text{Ca}_{0.3}\text{Ce}_{1.1}\text{Zr}_{0.6}]^{\text{VIII}}[\text{Zr}_{1.5-1.6}\text{Ti}_{0.1}]^{\text{VI}}\text{O}_7([\text{r}(\text{A})^{\text{VIII}}/\text{r}(\text{B})^{\text{VI}}]=1.329-1.337)$, $x=1.8$ 의 경우, $[\text{Ca}_{0.3-0.5}\text{Ce}_{1.2-1.3}\text{Zr}_{0.3-0.5}]^{\text{VIII}}[\text{Zr}_{1.6-1.7}\text{Ti}_{0.1}]^{\text{VI}}\text{O}_7([\text{r}(\text{A})^{\text{VIII}}/\text{r}(\text{B})^{\text{VI}}]=1.345-1.380)$ 이었다. 이때의 이온반경비 역시 XRD 분석 결과와 잘 일치하였다.

이와 같이 파이로클로어 또는 ‘형석’이 비화학양론적 조성을 보임으로써 최적 합성조건에서 합성된 시료에서 조작, XRD 분석(Table 1)에서 나타났듯이, 파이로클로어 또는 ‘형석’이 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 또는 CeO_2 및 페롭스카이트와 공존하고 있는 결과를 야기한 것으로 사료된다. 즉, 파이로클로어 또는 ‘형석’에서 육배위 자리를 차지하지 못한 일부 Ti와 팔배위 자리를 점하지

못한 Ca가 결과적으로 페롭스카이트의 구성 성분이 되었을 것으로 사료된다. 또한 파이로클로어 또는 ‘형석’에서, 점유 한계치를 초과한 잉여 Ce 및 Zr의 존재는 페롭스카이트 및 $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 의 구성 성분이 된 것으로 보인다.

4. 결 론

고준위 폐기물의 고정화용 매트릭스로써 $CaCeZr_xTi_{2-x}O_7(x=0.2\sim 2.0)$ 조성에서의 파이로클로어(‘형석’ 포함) 합성연구를 수행하여, 최적 합성 조건과 화학조성은 물론 이들과 공존하는 상들에 대한 특성 및 변화를 관찰하였다.

각 조성별 최적 형성 조건은 1300~1600°C로, 특히 Zr의 함량(x)이 증가함에 따라 최적 합성온도가 증가하였다. 즉 파이로클로어인 경우 1300~1500°C, 그리고 ‘형석’의 경우, 1500~1600°C였다. 그러나 이들 최적 합성 조건에서 조차 단일상이 아닌 소량의 페롭스카이트, CeO_2 또는 $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 와 공존하는 특성을 보였다.

파이로클로어는 $x\leq 0.6$ 에서 형성되었으며, $x\geq 1.0$ 인 경우에는 형석구조를 가진 산화물로써 존재하는 것이 확인되었다. 특히 ‘형석’인 경우, 원조성에 함유된 Ca 및 Ti의 함량이 부족한 반면, Ce과 Zr의 함량이 초과됨이 관찰되었다. 이러한 파이로클로어 또는 ‘형석’의 비화학양론적 조성은 파이로클로어 또는 ‘형석’이 단일상으로 존재하지 못하고, 페롭스카이트와 더불어 $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 또는 CeO_2 와 공존하게 된 원인으로 사료된다.

사 사

본 연구는 과기부 국제공동연구사업(M6-0302-00-0096)의 재정적 지원에 의하여 수행되어 이에 깊은 사의를 표한다. 또한 본 논문에 대한 세심한 심사 및 조언을 하여 주신 충남대학교 김원사 교수님 그리고 경상대학교 최진범 교수님께 깊은 감사를 드린다.

참고문헌

채수천, 배인국, 장영남, Yudintsev, S.V. (2004) Gd-Ti-O계 및 Gd-Zr-O계에서의 파이로클로어 합성연구. *자연환경지질*, 37권, p. 303-309.
Begg, B.D., Hess, N.J., McCready, D.E., Thevuthasan, S., and Weber, W.J. (2001a) Heavy-ion irradiation effects in $Gd_2(Ti_{2-x}Zr_x)O_7$ pyrochlore. *J. Nucl. Mat.*, v. 289, p.

188-193.
Begg, B.D., Hess, N.J., Weber, W.J., Devanathan, R., Icenhower, J.P., Thevuthasan, S., and McGrail, B.P. (2001b) Heavy-ion irradiation effects on structures and acid dissolution of pyrochlore. *J. Nucl. Mat.*, v. 228, p. 208-216.
Feighery, A.J., Irvine, J.T.S., and Zheng, S. (2001) Phase relation at 1500°C in the ternary system ZrO_2 - Gd_2O_3 - TiO_2 . *J. Solid State Chem.*, v. 160, p. 302-306.
Kulkarni, N.K., Sampath, S. and Venugopal, V. (2000) Preparation and characterisation of Pu-pyrochlore: $[La_{1-x}Pux]_2Zr_2O_7$ ($x=0-1$). *J. Nucl. Mat.*, v. 281, p. 248-250.
Laverov, N.P., Yudintsev, S.V., Stefanovsky, S.V., and Jang, Y.N. (2001) New actinide matrix with pyrochlore structure. *Doklady of the Russian Academy of Sciences*, 381A, v. 9, p. 1053-1056.
Laverov, N.P., Yudintsev, S.V., Stefanovsky, S.V., and Jang, Y.N., Lapina, M.I., Sivtsov, A.V., and Ewing, R.C. (2002) Phase transformations during synthesis of actinide matrices, *Doklady of the Russian Academy of Sciences*, 385A, v. 6, p. 671-675.
Luo S., Zhu X., and Tang B. (1998) Actinides containment by using zirconolite-rich Synroc. In: *Proceedings of International Meeting on Nuclear and Hazardous Waste Management (Spectrum 98)*, American Nuclear Society, La Grange Park, IL, p. 829-833.
Ringwood A.E. (1985) Disposal of high-level nuclear waste: a geological perspective. *Mineralogical Magazine*, v. 49, Pt. 2, 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., Elsevier, Amst., 233p.
Sobolev, I.A., Stefanovsky, S.V. and Lifanov, F.A. (1995) Synthetic melted rock-type wastefoms. *MRS Sympo. Proc.* v. 353, p. 833-840.
Teterin, Yu. A., Stefanovskii, S.V., Yudintsev, S.V., Bek-Uzarov, G.N., Teterin, A.Yu., Maslakov, K.L., and Utkin, I.O. (2004) X-ray photoelectron study of calcium cerium titanate ceramics. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, v. 49, p. 87-94.
Vance E.R., Begg B.D., Day R.A., and Ball C.J. (1995) Zirconolite-rich ceramics for actinide wastes. In: *Scientific Basis for Nuclear Waste Management-XVIII. MRS Symposia Proceedings*, v. 353, Pt. 2, p. 767-774.
Yamamura, H., Nishino, H., Kakinuma, K., and Nomura, K. (2003) Electrical conductivity anomaly around fluorite-pyrochlore phase boundary. *Solid State Ionics*, v. 158, p. 359-365.
Wang, J., Nakamura, A., and Takeda, M. (2003) Structural properties of the fluorite- and pyrochlore-type compounds in the Gd_2O_3 - ZrO_2 system $xGdO_{1.5-(1-x)}ZrO_2$ with $0.18\leq x\leq 0.62$. *Solid State Ionics*, v. 164, p. 185-191.
Weber, W.J. and Ewing, R.C. (2000) Plutonium immobilization and radiation effects. *Science*, v. 289, p. 2051-2052.