

Ca-Gd-Ce-Zr-Fe-O계에서의 석류석 합성 연구

채수천^{1*} · 장영남¹ · 배인국¹ · S.V. Yudintsev²

¹한국지질자원연구원*, ²러시아 광물광상학연구소

Synthesis of Garnet in the Ca-Ce-Gd-Zr-Fe-O System

Soo-Chun Chae^{1*}, Young-Nam Jang¹, In-Kook Bae¹ 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

Structural sites which cations can occupy in garnet structure are centers of the tetrahedron, octahedron, and distorted cube sharing edges with the tetrahedron and octahedron. Among them, the size of cation occupying at tetrahedral site (the center of tetrahedron) is closely related with the size of a unit cell of garnet. Accordingly, garnet containing iron with relative large ionic radii in tetrahedral site can be considered as a promising matrix for the immobilization of the elements with large ionic radii, such as actinides in radioactive wastes. We synthesized several garnets with the batch composition of $\text{Ca}_{1.5}\text{GdCe}_{0.5}\text{ZrFeFe}_3\text{O}_{12}$, and studied their properties and phase relations under various conditions. Mixed samples were fabricated in a pellet form under a pressure of 200–400 kg/cm² and were sintered in the temperature range of 1100–1400°C in air and under oxygen atmospheres. Phase identification and chemical analysis of synthesized samples were conducted by XRD and SEM/EDS. In results, garnet was obtained as the main phase at 1300°C, an optimum condition in this system, even though some minor phases like perovskite and unknown phase were included. The compositions of garnet and perovskite synthesized from the batch composition of $\text{Ca}_{1.5}\text{GdCe}_{0.5}\text{ZrFeFe}_3\text{O}_{12}$ were ranged $[\text{Ca}_{1.2-1.8}\text{Gd}_{0.9-1.4}\text{Ce}_{0.3-0.5}]^{\text{VIII}}[\text{Zr}_{0.8-1.3}\text{Fe}_{0.7-1.2}]^{\text{VI}}[\text{Fe}_{2.9-3.1}]^{\text{IV}}\text{O}_{12}$ and $\text{Ca}_{0.1-0.5}\text{Gd}_{0.0-0.8}\text{Ce}_{0.1-0.5}\text{Zr}_{0.0-0.2}\text{Fe}_{0.9-1.1}\text{O}_3$, respectively. Ca content was exceeded and Ce content was depleted in the 8-coordinated site, comparing to the initial batch composition. This phenomena was closely related to the content of Zr and Fe in the 6-coordinated site.

Key words : garnet, perovskite, immobilization, actinide, solid solution

석류석 구조에서, 양이온이 점할 수 있는 구조적 위치는 사면체, 팔면체 및 이들과 능을 공유하고 있는 배위다면체의 중심 등이다. 이들 중, 사면체의 자리를 차지하는 양이온의 크기는 석류석의 단위포의 크기와 밀접한 관계를 가진다. 따라서 4배위 자리에 비교적 이온반경이 큰 철을 함유하고 있는 석류석은 방사성 폐기물 내에 함유된 비교적 이온반경이 큰 악티나이드 원소를 고정시키기 위한 유망한 매트릭스로써 고려될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 $\text{Ca}_{1.5}\text{GdCe}_{0.5}\text{ZrFeFe}_3\text{O}_{12}$ 인 조성을 가진 석류석을 합성하여 이들의 상평형 관계 및 특성을 연구하였다. 혼합된 시료는 200~400 kg/cm²의 압력으로 성형한 후, 1100~1400°C 범위에서 온도 및 분위기를 변화시키면서 소결하였으며, 합성된 시료는 XRD 및 SEM/EDS를 사용하여 상분석과 정량분석을 실시하였다. 실험결과, 석류석은 소결온도 1300°C에서 최적의 합성상을 얻을 수 있었지만, 미량의 페로브스카이트 및 미지의 상이 공존하였다. 석류석과 페로브스카이트의 화학조성은 각각 $[\text{Ca}_{1.2-1.8}\text{Gd}_{0.9-1.4}\text{Ce}_{0.3-0.5}]^{\text{VIII}}[\text{Zr}_{0.8-1.3}\text{Fe}_{0.7-1.2}]^{\text{VI}}[\text{Fe}_{2.9-3.1}]^{\text{IV}}\text{O}_{12}$ 및 $\text{Ca}_{0.1-0.5}\text{Gd}_{0.0-0.8}\text{Ce}_{0.1-0.5}\text{Zr}_{0.0-0.2}\text{Fe}_{0.9-1.1}\text{O}_3$ 이었다. 특히 화학양론적 조성과 비교 시, 합성된 석류석의 8배위 자리를 점하고 있는 Ca의 초과 및 Ce의 결핍된 양상을 보였다. 이는 6배위 자리에서의 Zr 및 Fe의 화학조성과 밀접한 관계를 지닌다.

주요어 : 석류석, 페로브스카이트, 고정화, 악티나이드, 고용체

*Corresponding author: chae@kigam.re.kr

1. 서 언

우리나라는 1978년 고리 원자력 1호기의 상업운전을 기점으로 현재 가압경수로 15기 및 가압중수로 4기 등 총 19기의 원자력 발전소를 가동시키고 있으며, 국내 총전력의 40% 이상을 원자력 발전에 의존하고 있다. 그러나 원자력 발전은 필연적으로 폐기물의 일종인 높은 방사성을 띠는 사용후 연료의 발생을 야기하기 때문에, 이에 대한 안전한 처리 방안이 국제적인 핫이슈로 대두되어 왔다. 특히 영국 및 프랑스 등 소위 원자력 선진국들은 우라늄 자원의 고갈 등 경제성 문제를 고려하여 사용후 연료에 포함되어 있는 재활용 가능한 U 및 Pu 등의 재처리 공정을 수행하고 있다. 사용후 연료를 재처리하면 슬러지 상태의 고준위 폐기물(HLW)이 생성되는데 현재 붕규산염 혹은 알루미늄인산염 유리 등의 고화체(waste form)를 사용하여 고정화시켜 왔으나, 유리질 매체는 시간이 경과되면 결정화되어, 핵종의 보유능력이 저하된다. 특히, 장주기 방사능 동위원소를 함유하고 있는 방사성 폐기물의 경우, 유리질 매체의 한계는 더욱 확실하므로 선진국에서는 새로운 매트릭스 개발에 노력하고 있다.

핵폐기물 내의 방사성 원소를 일련의 광물로 구성된 상의 집합체 속에 고정화시키고자한 개념은 1953년 Hatch에 의해 처음으로 시도되었으며, McCarthy (1973, 1976) 및 McCarthy and Davidson (1975)에 의해 기술된 바 있다. 이후, 많은 광물 조합들, 특히 Sandia titanate-based ceramic 및 zirconolite-hollandite-perovskite ceramic인 Synroc이 개발되었다(Ringwood *et al.*, 1988; Morgan *et al.*, 1981). 현재까지 알려진 매트릭스는 자연계에서 산출되는 다양한 종류의 악티나이드 원소 및 희토류를 함유하고 있는 광물의 구조를 근간으로 연구되고 있으며, 이들에 대한 합성 및 특성평가를 통하여 지속적인 연구가 수행 중에 있다(Ringwood, 1985; Ringwood *et al.*, 1988; Vance *et al.*, 1995; Luo *et al.*, 1998; Burakov *et al.*, 1998, 2000; 채수천 등, 2003, 2004; 장영남 등, 2002; Pirzada *et al.*, 2003). 장주기형 방사성 폐기물의 고정화를 위해 사용되는 결정질 매트릭스는 가압소결(hot-pressing; Ringwood, 1985), 소결(sintering; Ebbinghaus *et al.*, 1995), 유도용융(inductive melting; Sobolev *et al.*, 1995) 등의 방법으로 제조되며 특히, 소결 혹은 유도용융법이 결정질 매트릭스를 산업적 규모로 제조하는데 적합한 것으로 보고 되고 있다.

방사성 폐기물에 대한 고화체는 현재까지 다양한 특

성을 고려하여 연구되어 왔다. 이들 고화체는 다음과 같은 사항이 고려되어야 한다. (1) 폐기물이 가지고 있는 위험한 방사성에 대한 고려이다. 즉 고화체는 함유된 핵종으로부터 유래된 방사열에 대한 내구성을 가지고 있어야 한다. (2) 물과의 접촉에 기인된 핵종의 내용출성을 가져야 한다. 예를 들어 최종처분을 위한 심처처분 시, 고화체가 지하수와와의 접촉에 기인되어 핵종이 방출됨으로써, 심처 주변지질에 대한 환경오염은 물론 지표로의 확산 가능성이 있다. (3) 방사성 폐기물의 양적 문제를 해결하기 위한 부피감소 효율이 높아야 한다. (4) 고화체의 생성과정이 간단하고 경제적이어야 한다. 이는 방사성 물질을 다루는 것이므로, 복잡한 공정이 요구시, 이에 상응하는 다수의 부속장치가 필요하기 때문이다. (5) 많은 양의 방사성 폐기물을 함유시킬 수 있는 물질이어야 한다. 물론, 이 같은 경우, 다량의 핵종을 포함하고 있음으로써 생길 수 있는 과열현상을 견딜 수 있어야 한다(채수천, 2004).

이러한 제반 조건에 잘 부합될 수 있는 것으로 알려진 석류석의 구조($A^{VIII}_3B^{VI}_2[X^{IV}O_4]_3$, S.G.=*Ia3d*, Z=8)는 XO_4 및 BO_6 배위다면체가 우각을 공유하며 교호하고 있으며, 이들 배위다면체의 능을 공유하고 있는 8배위 다면체로 구성된다(Fig. 1). 양이온들은 이들 3 종류의 배위다면체의 중심 즉 석류석 구조 중 양이온이 차지할 수 있는 구조적인 위치를 점하고 있어, 결과적으로 이들 양이온의 크기는 단위포의 크기와 밀접한 관계를 가지고 있다(Yudintsev *et al.*, 2002). 4배위 자리를 점하는 $[X^{IV}]$ 의 원소에 따라 알루미늄산염(aluminates; Al^{3+}), 갈륨산염(gallates; Ga^{3+}), 철산염(ferrates; Fe^{3+}), 규산염(silicates; Si^{4+}), 게르마늄산염(germanates; Ge^{4+}) 및 바나딘산염(vanadates; V^{5+}) 등으로 나눌 수 있다(Yudintsev, 2001). 비교적 이온반경이 큰 4가의 악티나이드 원소 또는 희토류 원소가 6- 또는 8배위 자리를 차지하기 위하여는 전하 및 이온반경 등 기본요소를 충족시키도록 보정이 필요하다. 즉 4가의 악티나이드 원소가 차지할 수 있는 6- 또는 8배위를 제외한 4배위에서의 상대적인 전하의 감소 및 이온반경의 증가가 필요하다. 이러한 가정 하에 적합한 이온으로 상기한 원소들 중 Fe^{3+} 를 들 수 있는데(ferrates garnet), 이 이온은 낮은 전하를 가진 다른 이온들(Al^{3+} : 0.545Å 및 Ga^{3+} : 0.62Å)에 비해 상대적으로 큰 이온반경(Fe^{3+} : 0.65Å)을 가지기 때문에, Th^{4+} , U^{4+} , Np^{4+} 및 Pu^{4+} 에 대한 가장 큰 고용능력을 가질 것으로 기대되었다.

본 연구에서는 4가의 악티나이드, 특히 Pu의 모조제

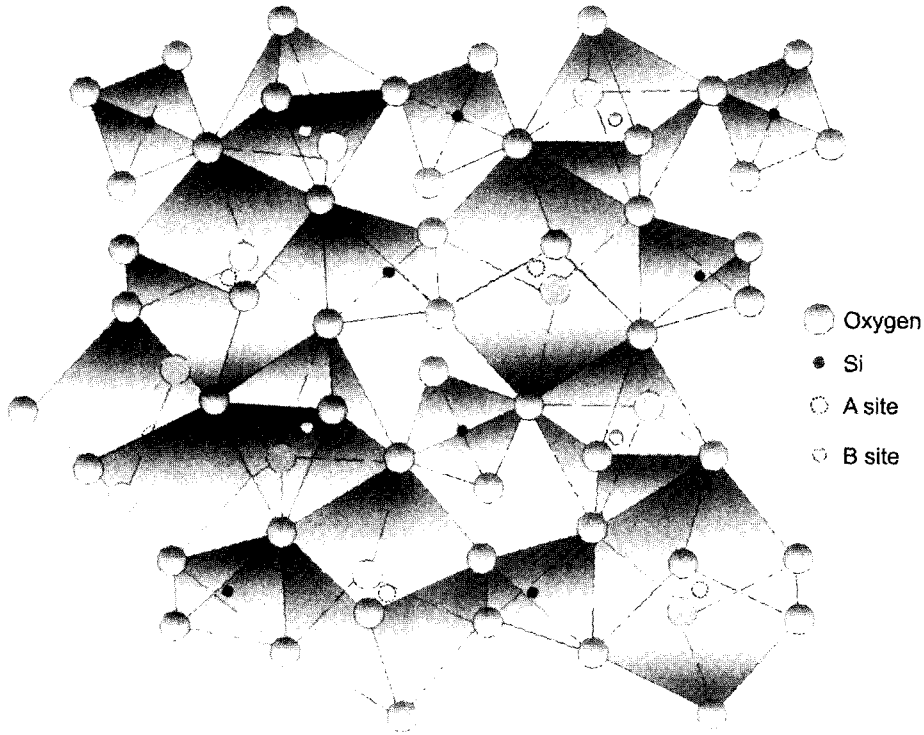


Fig. 1. Portion of the garnet structure projected on (001). Tetrahedra, octahedra and 8 coordination polyhedra are shown.

(imitator)로써, 물리·화학적 성질이 유사한 란탄계열의 원소인 Ce을 사용하였다. 또한 중성자 흡수제(neutron absorber)로써 Gd을 사용하여, Ca-Gd-Ce-Zr-Fe-O계에서의 석류석 합성실험을 수행하였고, 이들의 상평형 및 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

초기출발물질인 CaCO_3 (High Purity Chemicals, 4N), ZrO_2 (Rare Metallic Co., Ltd., 3N), Fe_2O_3 (Hayashi Pure Chemical Industries, Ltd, 3N), Gd_2O_3 (Cerac Co., 3N) 및 CeO_2 (Johnson Matthey, 3N) 등을 사용하여 $\text{Ca}_{1.5}\text{GdCe}_{0.5}\text{ZrFeFe}_3\text{O}_{12}$ 인 조성으로 평량한 후 혼합하였다. 혼합된 시료는 상온에서 $200\text{--}400\text{ kg/cm}^2$ 의 압력으로 성형한 후, $1100\text{--}1400^\circ\text{C}$ 범위에서 반응시켰다. 소결반응은 분위기를 조절할 수 있는 슈퍼칸탈(superkanthal) 히터가 장착된 실린더형 전기로에서 1-20시간 동안 실행되었다. 합성된 시료의 상동정을 위하여, 흑연단색화장치가 부착된 Phillip사(네덜란드)의 X-선 분말 회절기(Model 명: X'pert MPD powder diffractometer; Cu-K α tube; accelerate

volatage : 40 kV, current: 30 mA)를 사용하였다. 또한 각 상들에 대한 분포양상 및 성분분석을 위해, SEM/EDS (JSM-5300/Oxford Link ISIS EDS)장치를 이용하였다. 이때의 가속전압은 25kV, 빔의 크기는 $1\text{--}3\ \mu\text{m}$ 였으며, 오차범위는 0.2-0.4 wt.%였다.

3. 실험결과

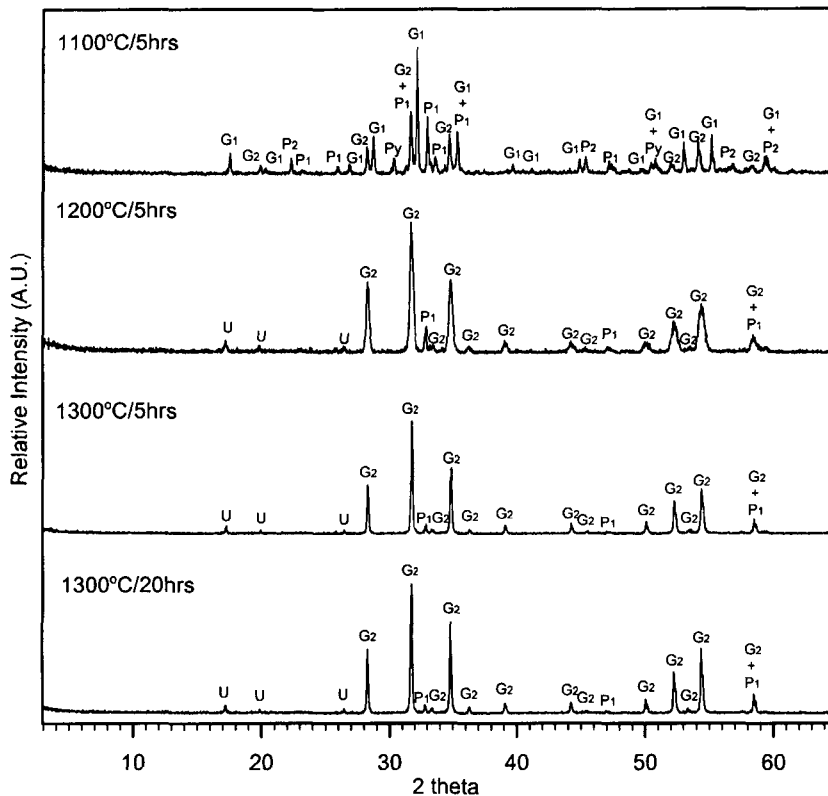
본 계에서의 특징은 각각 두 종류의 석류석과 페로브스카이트가 공존하고 있다는 점이다. 각 상들의 최대 회절강도를 보이는 d 값을 표기함으로써 이들을 구분하였다. 본 실험은 Ca-Ce-Gd-Zr-Fe-O 계에서의 석류석의 형성과정과 상관계 그리고 석류석의 형성 속도를 측정하기 위하여, 공기 및 산소분위기에서 수행하였으며, 또한 소결온도 및 소결시간을 변화시켰다.

Table 1은 소결온도를 5시간으로 설정하여 공기 및 산소분위기에서의 석류석의 생성과정 및 상관계를 나타내고 있다. 공기 중 실험에서의 최저온도인 1100°C 에서, 석류석($d=2.78\text{Å}$: 이하 석류석-I)은 이미 최대 회절강도를 보였으며, 부수상으로써 또 다른 종류의 석류석($d=2.82\text{Å}$: 이하 석류석-II), 페로브스카이트(2.72Å :

Table 1. Relative intensity of the strongest X-ray diffraction peaks of each phases synthesized with the batch composition, $\text{Ca}_{1.5}\text{GdCe}_{0.5}\text{ZrFeFe}_3\text{O}_{12}$.

	Conditions			P2	P1	G2	G1	Pyro	Unknown phase
	Hrs	Atm.	T.Å	2.83Å	2.72Å	2.82Å	2.78Å		
Gat-32	5	Air	1100	17	39	49	100	12	0
Gat-41	5	Air	1200	0	19	100	0	0	6
Gat-25	5	Air	1300	0	6	100	0	0	7
Gat-37	5	O ₂	1100	82	74	46	100	26	0
Gat-22	5	O ₂	1200	0	50	62	100	0	0
Gat-18	5	O ₂	1300	0	7	100	0	0	7

P1: Perovskite-I, P2: Perovskite-II, G1: Garnet-I, G2: Garnet-II, Pyro: Pyrochlore.

**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of the phases air-synthesized with the precursor composition of $\text{Ca}_{1.5}\text{GdCe}_{0.5}\text{ZrFe}_3\text{O}_{12}$. G₁: Garnet-I, G₂: Garnet-II, P₁: Perovskite-I, P₂: Perovskite-II, Py: pyrochlore, U: unknown phase.

이하 페로브스카이트-I, $d=2.83\text{\AA}$; 이하 페로브스카이트-II) 및 소량의 파이로클로어 등이 관찰되었다. 온도가 증가함에 따라, 초기에 형성되었던 석류석-I, 페로브스카이트-II 및 파이로클로어가 1200°C에서 소멸되었고 페로브스카이트-I의 회절강도는 점차 감소되는 경향을 보였다. 이와는 대조적으로 석류석-II는 1200°C에서 최대 회절강도를 보였으며, 미지의 상 또한 관찰되었다. 이 미지의 상은 석류석($\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$)과 비교하여 1개의 양이온이 부족한 $\text{Na}_3\text{CrFe}_3\text{O}_{12}$ 인 화학조성을 가

지는 상(JCPDS Card No. 37-145)과 동일한 회절패턴을 가지고 있다(Fig. 2).

산소분위기에서의 실험은 공기 중에서의 결과와 유사하기는 하지만, 석류석-II가 공기중에서는 1200°C에서, 그리고 산소분위기에서는 1300°C가 되어야 비로소 최대회절강도를 보인다는 점과, 석류석-I이 1200°C까지 최대 회절강도를 보인다는 점에서 큰 차이를 보인다(Fig. 3).

그러나 공기 및 산소분위기에서 최종적인 생성물인

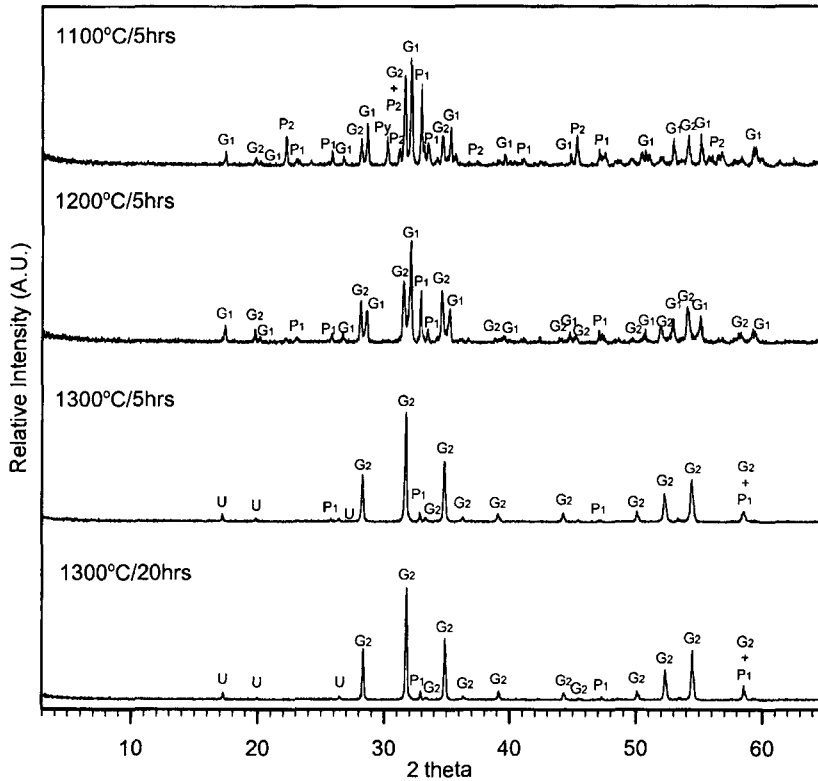


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the phases synthesized under O₂ atmosphere, with the precursor composition of Ca_{1.5}GdCe_{0.5}ZrFe₃O₁₂. G₁: Garnet-I, G₂: Garnet-II, P₁: Perovskite-I, P₂: Perovskite-II, Py: pyrochlore, U: unknown phase.

석류석-II와 페로브스카이트-I 그리고 미지의 상의 회절강도가 유사하다는 특징을 가지고 있었다. Table 1의 각 상들의 회절강도에서 보여주고 있는 바와 같이 1300°C는 본 계에서 석류석의 최적 생성조건인 하나임을 확인하였다.

이 같은 고준위 방사성 폐기물의 고화체의 연구는 실제적으로 경제적 측면을 고려하여야만 한다. 즉 기술의 단순화 및 생성시간의 축소는 무엇보다도 중요한 요인이다. 따라서 반응시간에 따른 석류석의 생성을 조사하기 위하여, 각 분위기에서 1~20시간 동안의 소결실험을 실시하였다. 실험은 상술하였듯이 석류석의 최적 생성조건으로 확인된 1300°C에서 수행하였다. 공기 중에서 1시간의 소결 반응 시 나타난 각 상들의 회절강도와 최대 20시간에서 수행된 결과가 거의 일치하였다. 또한 최적 소결온도로 설정하였던 1300°C에 대한 최종적인 확인을 위하여, 1400°C에서 20시간에 걸친 소결 결과 역시 1300°C에서 1시간동안의 소결반응 결과와 동일한 결과를 나타냄으로써, 결과적인 석류석의 최적조건은 1300°C의 소결온도, 1시간의 반응시간임을 재확인하였

Table 2. Relative intensity of the strongest X-ray diffraction peaks of each phases with sintering duration.

	Conditions			P1 2.72Å	G2 2.82Å	Unknown phase
	Hrs	Atm.	T.°C			
Gat-67	1	Air	1300	5	100	7
Gat-69	3	Air	1300	7	100	6
Gat-25	5	Air	1300	6	100	7
Gat-45	20	Air	1300	6	100	5
Gat-57	20	Air	1400	6	100	10
Gat-18	5	O ₂	1300	7	100	7
Gat-50	20	O ₂	1300	6	100	6

다(Table 2). 상술한 석류석-I와 석류석-II의 격자상수는 각각 12.44~12.47Å 및 12.58~12.69Å이었다.

Fig. 4 및 Fig. 5는 각각 공기 및 산소분위기를 사용하여, 1300°C에서 가열된 시료에 대한 배면산란전자상(Back Scattered Electron image)을 보여주고 있다. 양자 모두 석류석이 기질부를 이루고 있으며, 다양한 크기(수 μm 내지 70 μm)의 반정상 페로브스카이트가 관찰되었다. EDS분석 결과, 공기 및 산소분위기에서 합성된 석류석의 화학조성은 각각 [Ca_{12-1.7}Gd_{1.0}

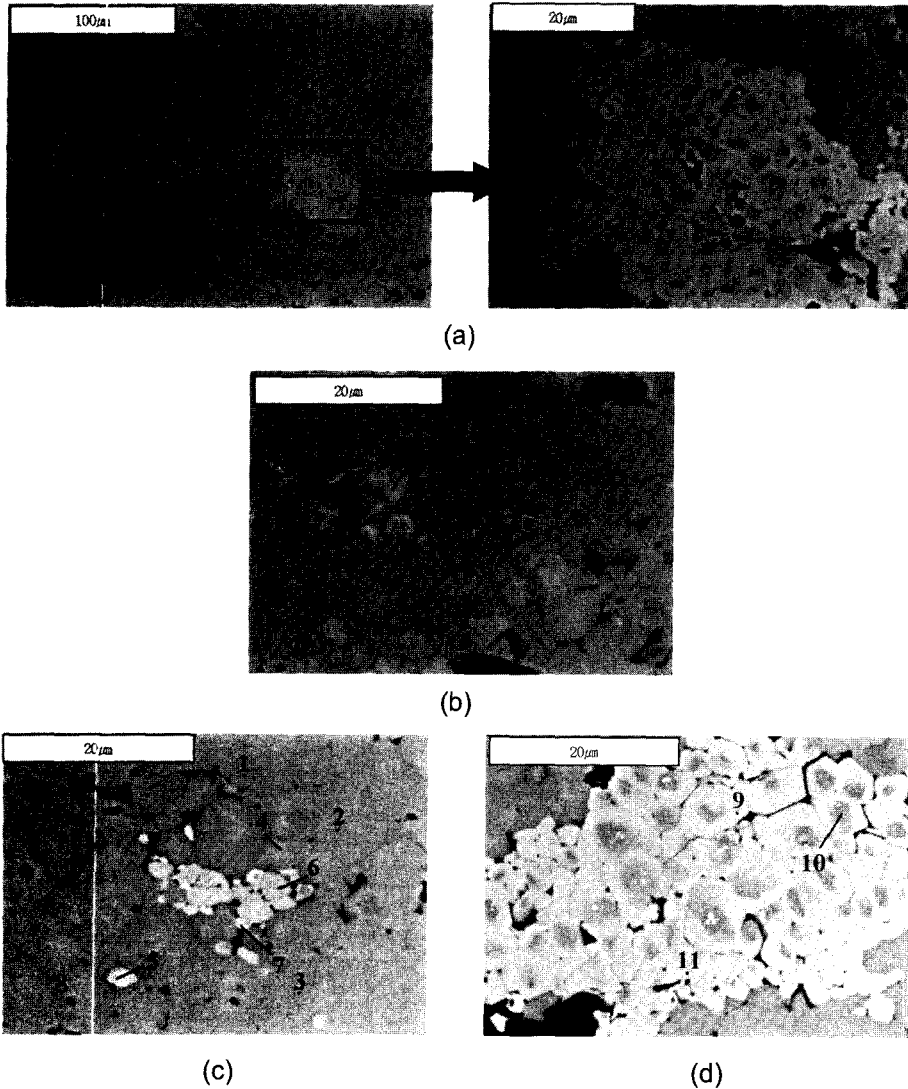


Fig. 4. BSE images of samples air-synthesized with the precursor composition of $\text{Ca}_{1.5}\text{GdCe}_{0.5}\text{ZrFeFe}_3\text{O}_{12}$. (a) and (b) GAT 25 (1300°C/5 hrs); 1,3,4,5,6 : garnet, 2 : perovskite, (c) and (d) GAT 45 (1300°C/20 hrs); 1,2,3,4,8 : garnets, 5,6,7,9,10,11 : perovskites. EDS analysis was performed on the points marked as numbers.

${}_{1.4}\text{Ce}_{0.3-0.5}{}^{\text{VIII}}[\text{Zr}_{1.0-1.3}\text{Fe}_{0.7-1.0}]{}^{\text{VI}}[\text{Fe}_{2.9-3.1}]{}^{\text{IV}}\text{O}_{12}$ 및 $[\text{Ca}_{1.4-1.8}\text{Gd}_{0.9-1.2}\text{Ce}_{0.4-0.5}]{}^{\text{VIII}}[\text{Zr}_{0.8-1.3}\text{Fe}_{0.7-1.2}]{}^{\text{VI}}[\text{Fe}_{2.9-3.0}]{}^{\text{IV}}\text{O}_{12}$ 로, 초기 batch 성분인 $[\text{Ca}_{1.5}\text{GdCe}_{0.5}]{}^{\text{VIII}}[\text{ZrFe}]{}^{\text{VI}}[\text{Fe}_3]{}^{\text{IV}}\text{O}_{12}$ 와 비교하여 일부 예외적인 경우도 있으나, 대체로 육면체 위치 (VIII)에서 Ca이 초과된 양상을 보였다. 페로브스카이트의 화학조성은 $\text{Ca}_{0.1-0.5}\text{Gd}_{0.0-0.8}\text{Ce}_{0.1-0.5}\text{Zr}_{0.0-0.2}\text{Fe}_{0.9-1.1}\text{O}_3$ 로, Zr이 극미량 포함된 조성을 보였다 (Table 3).

고준위 방사성 폐기물의 고정화를 위한 고화체는 궁극적으로 지하심층의 저장소에 최종 처분하여야 한다.

따라서 저장소의 저장능력의 증가를 위하여, 가능한 고화체의 부피를 감소시킬 필요가 있다. 초기단계에서의 성형체로부터 소결된 후의 부피감소는 (소결전부피/소결후부피)소결전부피 \times 100인 식을 이용하였으며, 측정 결과 30~40%의 부피감소가 관찰되었다. 또한 본 실험에서의 최대 소결온도였던 1300°C에서의 고화체의 겉보기 밀도를 측정된 결과 4.6~4.8 g/cm³였다. 이러한 겉보기 밀도는 화학양론적인 조성을 근거로 계산된 개략적·이론적 밀도(분자량/분자 부피의 합)인 5.6 g/cm³의 83~86%에 해당하였다.

Table 3. Chemical formulae of garnets and perovskites synthesized with the precursor composition of $\text{Ca}_{1.5}\text{GdCe}_{0.5}\text{ZrFe}_3\text{O}_{12}$.

No.	Condition	Garnet Composition	$r_{\text{VIII}}/r_{\text{VI}}$ $r_{\text{VIII}}/r_{\text{IV}}$		A.P.*	Perovskite Composition	A.P.*
			Under Air				
GAT-25	1300°C	$(\text{Ca}_{1.6}\text{Gd}_{1.0}\text{Ce}_{0.5})(\text{Zr}_{1.1}\text{Fe}_{0.9})(\text{Fe}_{3.0})\text{O}_{12}$	1.56	2.19	1	$(\text{Ca}_{0.4}\text{Gd}_{0.3}\text{Ce}_{0.3})\text{Fe}_{1.0}\text{O}_3$	2
	5 hrs	$(\text{Ca}_{1.5}\text{Gd}_{1.0}\text{Ce}_{0.5})(\text{Zr}_{1.0}\text{Fe}_{1.0})(\text{Fe}_{3.1})\text{O}_{12}$	1.57	2.19	3		
		$(\text{Ca}_{1.7}\text{Gd}_{1.0}\text{Ce}_{0.4})(\text{Zr}_{1.2}\text{Fe}_{0.8})(\text{Fe}_{2.9})\text{O}_{12}$	1.56	2.20	4		
		$(\text{Ca}_{1.2}\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.3})(\text{Zr}_{1.0}\text{Fe}_{1.0})(\text{Fe}_{3.0})\text{O}_{12}$	1.57	2.19	5		
		$(\text{Ca}_{1.6}\text{Gd}_{1.1}\text{Ce}_{0.4})(\text{Zr}_{1.2}\text{Fe}_{0.8})(\text{Fe}_{3.0})\text{O}_{12}$	1.56	2.20	6		
GAT-45	1300°C	$(\text{Ca}_{1.6}\text{Gd}_{1.0}\text{Ce}_{0.4})(\text{Zr}_{1.2}\text{Fe}_{0.8})(\text{Fe}_{2.9})\text{O}_{12}$	1.56	2.20	1	$(\text{Ca}_{0.4}\text{Gd}_{0.3}\text{Ce}_{0.3})(\text{Zr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9})\text{O}_3$	5
	20 hrs	$(\text{Ca}_{1.7}\text{Gd}_{1.0}\text{Ce}_{0.5})(\text{Zr}_{1.2}\text{Fe}_{0.8})(\text{Fe}_{2.9})\text{O}_{12}$	1.56	2.19	2	$(\text{Ca}_{0.4}\text{Gd}_{0.3}\text{Ce}_{0.3})\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$	6
		$(\text{Ca}_{1.6}\text{Gd}_{1.0}\text{Ce}_{0.4})(\text{Zr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7})(\text{Fe}_{2.9})\text{O}_{12}$	1.55	2.20	3	$(\text{Ca}_{0.4}\text{Gd}_{0.3}\text{Ce}_{0.2})(\text{Zr}_{0.2}\text{Fe}_{1.0})\text{O}_3$	7
		$(\text{Ca}_{1.5}\text{Gd}_{1.1}\text{Ce}_{0.4})(\text{Zr}_{1.1}\text{Fe}_{0.9})(\text{Fe}_{3.0})\text{O}_{12}$	1.57	2.19	4	$(\text{Ca}_{0.4}\text{Gd}_{0.3}\text{Ce}_{0.3})(\text{Zr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9})\text{O}_3$	9
		$(\text{Ca}_{1.5}\text{Gd}_{1.2}\text{Ce}_{0.4})(\text{Zr}_{1.0}\text{Fe}_{1.0})(\text{Fe}_{2.9})\text{O}_{12}$	1.57	2.19	8	$(\text{Ca}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})\text{Fe}_{1.0}\text{O}_3$	10
						$(\text{Ca}_{0.4}\text{Gd}_{0.3}\text{Ce}_{0.3})(\text{Zr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9})\text{O}_3$	11
Under O ₂							
GAT-18	1300°C	$(\text{Ca}_{1.8}\text{Gd}_{1.0}\text{Ce}_{0.4})(\text{Zr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7})(\text{Fe}_{3.0})\text{O}_{12}$	1.56	2.20	1	$(\text{Ca}_{0.1}\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.1})\text{Fe}_{1.0}\text{O}_3$	2
	5 hrs	$(\text{Ca}_{1.6}\text{Gd}_{1.0}\text{Ce}_{0.4})(\text{Zr}_{1.0}\text{Fe}_{1.0})(\text{Fe}_{3.0})\text{O}_{12}$	1.58	2.20	3	$(\text{Ca}_{0.4}\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.3})\text{Fe}_{1.0}\text{O}_3$	5
		$(\text{Ca}_{1.7}\text{Gd}_{1.0}\text{Ce}_{0.5})(\text{Zr}_{1.1}\text{Fe}_{0.9})(\text{Fe}_{2.9})\text{O}_{12}$	1.57	2.19	4		
		$(\text{Ca}_{1.7}\text{Gd}_{0.9}\text{Ce}_{0.4})(\text{Zr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7})(\text{Fe}_{2.9})\text{O}_{12}$	1.56	2.20	6		
		$(\text{Ca}_{1.6}\text{Gd}_{1.0}\text{Ce}_{0.5})(\text{Zr}_{1.1}\text{Fe}_{0.9})(\text{Fe}_{3.0})\text{O}_{12}$	1.56	2.19	7		
		$(\text{Ca}_{1.7}\text{Gd}_{1.0}\text{Ce}_{0.4})(\text{Zr}_{1.2}\text{Fe}_{0.8})(\text{Fe}_{2.9})\text{O}_{12}$	1.56	2.20	8		
GAT-50	1300°C	$(\text{Ca}_{1.6}\text{Gd}_{1.0}\text{Ce}_{0.4})(\text{Zr}_{1.1}\text{Fe}_{0.9})(\text{Fe}_{3.0})\text{O}_{12}$	1.57	2.20	1	$(\text{Ca}_{0.4}\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.3})\text{Fe}_{1.0}\text{O}_3$	2
	20 hrs	$(\text{Ca}_{1.4}\text{Gd}_{1.2}\text{Ce}_{0.5})(\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{1.2})(\text{Fe}_{3.0})\text{O}_{12}$	1.58	2.18	3	$(\text{Ca}_{0.4}\text{Gd}_{0.3}\text{Ce}_{0.2})(\text{Zr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9})\text{O}_3$	6
			$(\text{Ca}_{1.6}\text{Gd}_{1.0}\text{Ce}_{0.4})(\text{Zr}_{1.2}\text{Fe}_{0.8})(\text{Fe}_{3.0})\text{O}_{12}$	1.56	2.20	4	
		$(\text{Ca}_{1.6}\text{Gd}_{1.0}\text{Ce}_{0.4})(\text{Zr}_{1.1}\text{Fe}_{0.9})(\text{Fe}_{3.0})\text{O}_{12}$	1.57	2.20	5		

A.P.: analytical point in Fig. 4~Fig. 5.

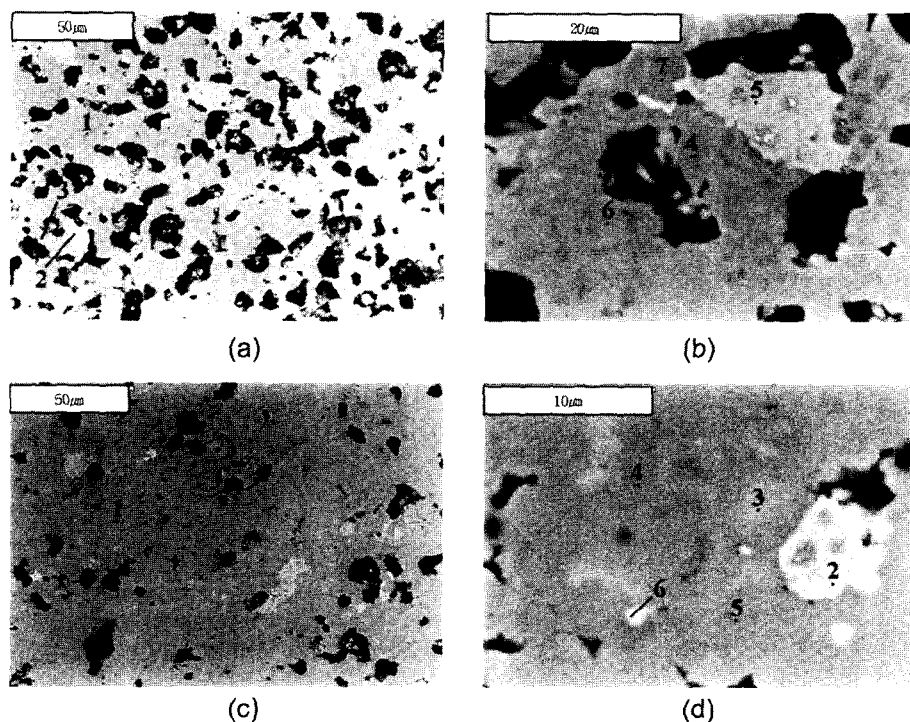
**Fig. 5.** BSE (Back Scattered Electron) image of samples synthesized with $\text{Ca}_{1.5}\text{GdCe}_{0.5}\text{ZrFe}_3\text{O}_{12}$ under O_2 atmosphere. (a) and (b) GAT 18 (1300°C/5 hrs); 1,3,4,6,7,8 : garnets, 2,5 : perovskites, and (c) and (d) GAT 50 (1300°C/20 hrs); 1,3,4,5 : garnets, 2,6 : perovskites. EDS analysis was performed on the points marked as numbers.

Table 4. Stability of garnets with stoichiometry: $[\text{REE}^{\text{VIII}}]_3[\text{B}^{\text{VI}}]_2[\text{B}^{\text{IV}}]_3\text{O}_{12}$, where the $[\text{B}]^{\text{VI-IV}}$ sites are occupied by Al^{3+} , Ga^{3+} , of Fe^{3+} (modified from Yudintsev *et al.*, 2002).

Ion and its radii in coordination VIII(Å)		$\text{Al}^{3+}(r_{\text{VIII}}/r_{\text{VI}})$		$\text{Ga}^{3+}(r_{\text{VIII}}/r_{\text{VI}})$		$\text{Fe}^{3+}(r_{\text{VIII}}/r_{\text{VI}})$	
		VI	IV	VI	IV	VI	IV
		0.545Å	0.39Å	0.62Å	0.47Å	0.65Å	0.49Å
La^{3+}	1.16	2.13(-)	2.97(-)	1.87(-)	2.47(-)	1.78(-)	2.37(-)
Ce^{3+}	1.14	2.09(-)	2.92(-)	1.84(-)	2.43(-)	1.75(?)	2.33(?)
Pr^{3+}	1.13	2.07(-)	2.90(-)	1.82(-)	2.40(-)	1.74(?)	2.31(?)
Nd^{3+}	1.11	2.04(-)	2.85(-)	1.79(+)	2.36(+)	1.71(?)	2.27(?)
Pm^{3+}	1.09	2.00(-)	2.79(-)	1.76(+)	2.32(+)	1.68(?)	2.22(?)
Sm^{3+}	1.08	1.98(-)	2.77(-)	1.74(+)	2.30(+)	1.66(+)	2.20(+)
Eu^{3+}	1.07	1.96(-)	2.74(-)	1.73(+)	2.28(+)	1.65(+)	2.18(+)
Gd^{3+}	1.05	1.93(+)	2.69(+)	1.69(+)	2.23(+)	1.62(+)	2.14(+)
Tb^{3+}	1.04	1.91(+)	2.67(+)	1.68(+)	2.21(+)	1.60(+)	2.12(+)
Dy^{3+}	1.03	1.89(+)	2.64(+)	1.66(+)	2.19(+)	1.58(+)	2.10(+)
Y^{3+}	1.02	1.87(+)	2.62(+)	1.65(+)	2.17(+)	1.57(+)	2.08(+)
Ho^{3+}	1.02	1.87(+)	2.62(+)	1.65(+)	2.17(+)	1.57(+)	2.08(+)
Er^{3+}	1.00	1.83(+)	2.56(+)	1.61(+)	2.13(+)	1.54(+)	2.04(+)
Tm^{3+}	0.99	1.82(+)	2.54(+)	1.60(+)	2.11(+)	1.52(+)	2.02(+)
Yb^{3+}	0.99	1.82(+)	2.54(+)	1.60(+)	2.11(+)	1.52(+)	2.02(+)
Lu^{3+}	0.98	1.80(+)	2.51(+)	1.58(+)	2.09(+)	1.51(+)	2.00(+)

Garnet structure is (-) stable, (o) unstable and (?) no data.

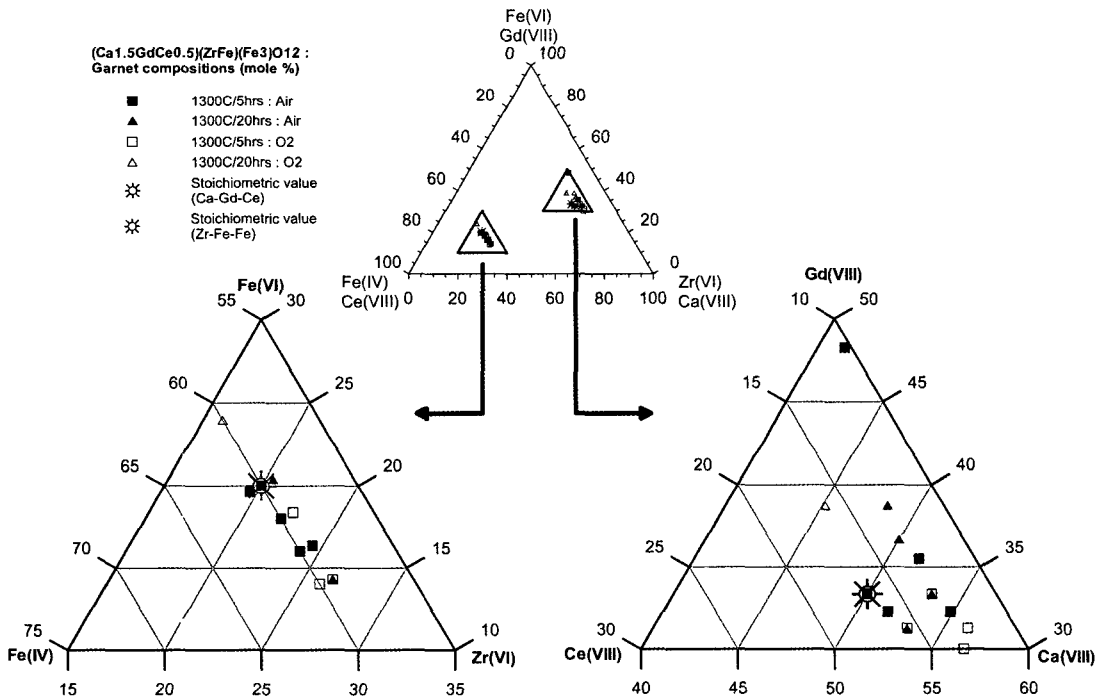
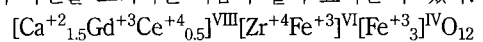


Fig. 6. The relation of Ca(VIII)-Gd(VIII)-Ce(VIII) and Zr(VI)-Fe(VI)-Fe(IV) in $\text{Ca}_{1.5}\text{GdCe}_{0.5}\text{ZrFeFe}_3\text{O}_{12}$.

4. 토 의

본 연구에서 합성 대상인 석류석의 화학식은 결정화

적 측면을 고려하면 다음과 같이 표시될 수 있다.



현재까지 JCPDS 카드에 기록된 희토류를 함유한

Al-, Ga-, Fe-석류석에서의 4, 6 및 8배위 자리를 차지하고 있는 원소들의 이온반경비는 각 화합물 별로 일정한 범위를 나타낸다(Table 4). 예를 들면, Fe-석류석의 결정구조를 안정화시킬 수 있는 원소들의 이온반경비는 각각 $r_{VIII}/r_{VI}=1.51\sim 1.66$ 와 $r_{VIII}/r_{IV}=2.0\sim 2.2$ 이다. 이러한 석류석의 안정영역에 대한 확신은 본 고에서 언급하지 않았으나, 안정영역을 초과하고 있는 $r_{VIII}/r_{VI}=1.71$ 과 $r_{VIII}/r_{IV}=2.27$ 를 나타내는 $Nd_3Fe_5O_{12}$ 인 조성으로부터의 합성 시, 모든 조건에서 석류석 대신 페로브스카이트와 Fe_2O_3 만이 관찰되었다는 점에서 뒷받침되고 있다. 화학양론적 조성인 $[Ca^{+2}_{1.5}Gd^{+3}Ce^{+4}_{0.5}]^{VIII}[Zr^{+4}Fe^{+3}]^{VI}[Fe^{+3}_3]^{IV}O_{12}$ 로부터 계산된 이온반경비는 각각 $r_{VIII}/r_{VI}=1.57$ 및 $r_{VIII}/r_{IV}=2.19$ 로 석류석의 안정영역에 속한다. 또한 실제 본 연구에서 합성된 Fe-석류석에 대한 화학분석 결과를 토대로 계산된 이온반경비 역시 각각 $r_{VIII}/r_{VI}=1.56\sim 1.58$ 와 $r_{VIII}/r_{IV}=2.18\sim 2.20$ 으로, 석류석의 안정영역에 속함을 확인하였다.

석류석의 경우, 8배위 자리에는 구성원소 중에서 가장 큰 이온반경을 가진 원자가 점하는 것이 일반적이다(Yudintsev *et al.*, 2002), Ca^{+2} , Ce^{+4} 및 Gd^{+3} 의 이온반경이 각각 1.12\AA , 0.97\AA 및 1.05\AA 으로 다른 구성 원소들(Fe^{+3}_{VI} : 0.65\AA , Fe^{+3}_{IV} : 0.49\AA , Zr^{+4}_{VI} : 0.72\AA)의 이온반경에 비해 월등히 크므로, Ca^{+2} , Ce^{+4} 및 Gd^{+3} 은 석류석 구조 중 8배위 자리를 점한 것으로 사료된다. 또한, 전반적으로 화학양론적 조성과 유사한 Fe-석류석이 합성되었으나, 8배위 자리를 점하고 있는 Ca^{+2} 은 화학양론적인 조성보다 다소 초과 되었으나 Ce^{+4} 은 상대적으로 결핍되었다(Fig. 6). 이러한 8배위 자리에서의 원소별 초과 및 결핍은 6배위 자리에서의 Zr^{+4} 와 Fe^{+3} 의 함량과 밀접한 관계를 지닌다. 즉 상술하였듯이 Zr^{+4} 의 이온반경은 Fe^{+3} 의 것보다 크다. 따라서 6배위 자리를 점하는 Zr의 초과 및 Fe^{+3} 의 결핍 시, Fe-석류석의 안정조건($r_{VIII}/r_{VI}=1.51\sim 1.66$)에 부합되기 위하여 상대적으로 이온반경이 큰 Ca의 함량이 증가된 반면, 이온반경이 적은 Ce이 감소되는 보완적인 원소들의 분배과정에서 기인된 것으로 사료된다.

5. 결 론

Ca-Gd-Ce-Zr-Fe-O계의 특징은 비교적 낮은 온도(1100°C)에서 두 가지 종류의 석류석 (석류석-I 및 석류석-II)과 페로브스카이트 (페로브스카이트-I 및 페로브스카이트-II)가 관찰된다는 점이다. 이러한 두 가지 종류의 상의 존재는 저온에서의 비평형 상태를 지시하

고 있는 것이다. 석류석의 최적조건으로 설정된 1300°C 에서 석류석-II와 페로브스카이트-I이 소결시간 및 온도 증가(1400°C)와는 무관하게 일정한 화질강도를 보임으로써, 평형에 도달된 것으로 확인되었다.

분석된 석류석의 화학조성은 $[Ca_{1.3-1.8}Gd_{1-1.4}Ce_{0.3-0.5}]^{VIII}[Zr_{0.9-1.3}Fe_{0.7-1.2}]^{VI}[Fe_{3-3.1}]^{IV}O_{12}$ 로, 8배위 자리에서 Ca이 초과된 양상을 보였으며, 페로브스카이트의 화학 조성은 $Ca_{0.1-0.6}Gd_{0.1-0.8}Ce_{0.1-0.5}Zr_{0-0.2}Fe_{1-1.1}O_3$ 로, Zr이 극미량 포함된 조성을 보였다.

석류석에 있어, 8배위 자리를 점하고 있는 Ca^{+2} 은 화학양론적인 조성보다 다소 초과된 데 반하여 Ce^{+4} 은 상대적으로 결핍되었다. 이러한 8배위 자리에서의 원소별 초과 및 결핍은 6배위 자리에서의 Zr^{+4} 와 Fe^{+3} 의 함량과 밀접한 관계를 지니는 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 과학기술부 국제공동연구사업(M6-0302-00-0096)의 재정적 지원에 의하여 수행되어 이에 깊은 사의를 표한다. 또한 본 논문에 대한 세심한 심사 및 조언을 하여주신 최진범교수님과 익명의 심사자에게 깊은 사의를 표한다.

참고문헌

- 장영남, 채수천, 배인국, Yudintsev, S.V. (2002) 새로운 파이로클로어 합성 및 결정화학적 특징. 한국광물학회지, 15권, p. 78-84.
- 채수천, 장영남, 배인국, Yudintsev, S.V. (2003) 고준위 방사성폐기물의 고정화를 위한 Fe-석류석 합성 연구. 한국광물학회지, 16권, p. 307-320.
- 채수천 (2004) 방사성폐기물의 고정화기술. 광물과 산업, 17권, p. 53-67.
- 채수천, 배인국, 장영남, Yudintsev, S.V. (2004) Ca-Ce-Hf-Ti-O System에서의 파이로클로어 합성. 자원환경지질, 37권, p. 375-381.
- Burakov, B.E. and Anderson, E.B. (1998) Development of Crystalline ceramic for immobilization of TRU wastes in V.G. Khlopin Radium Institute. Proc. of the NUCEF '98 International Conference, JAERI-Conf. 99-004 (Part 1), p. 307-326.
- Burakov, B.E. and Anderson, E.B. (2000) Experience of V.G. Khlopin Radium Institute on synthesis and investigation of Pu-doped ceramics, Plutonium Future- The Science. AIP Conf. Proc., Melville, NY. 2000, p. 159-160.
- Ebbinghaus B.B., VanKonenburg R.A., Vance, E.R., Jostons, 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 Pro-

- ceedings. 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., 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.
- 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: I. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 54, p. 782-786
- Morgan, P.E.D., Clarke, D.R., Jantzen, C.M., and Harker, A.B. (1981) High-alumina tailored nuclear waste ceramics. *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 64, p. 249-258.
- Pirzada, M., Grimes, R.W., and Maguire, J.F. (2003) Incorporation of divalent ions in A2B2O7 pyrochlores. *Solid State Ionics*, v. 161, p. 81-91.
- 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., Levins, D.M., and Ramm, E.J. (1988) *Synroc; Radioactive waste forms for the future*. Edited by W. Lutze and Ewing, R.C., Elsevier, North-Holland, Amsterdam, Netherlands, p. 233-334.
- 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, v. 353, p. 833-838.
- Vance E.R., Begg B.D., Day R.A., Ball C.J. (1995) Zirconolite-rich ceramics for actinide wastes. In: Scientific Basis for Nuclear Waste Management-XVIII. MRS Symposia Proceedings, v. 353, p.767-774.
- Yudintsev, S.V. (2001) Incorporation of U, Th, Zr, and Gd into the garnet-structured host. *Proc. of the ICM'01 (the 8-th Int. Conf. Rad. Waste Management and Environ. Remed.)* Sept. 30-Oct.04, 2001, Brugge, Belgium.
- Yudintsev, S.V., Lapina, M.I., Ptashkin, A.G., Ioudintseva, T.S., Utsunomiya, S., Wang, L.M. and Ewing, R.C. (2002) Accommodation of Uranium into the Garnet Structure. *Proc. of the MRS Symp.*, v. 713, JJ11.28.1-4.

2005년 1월 26일 원고접수, 2005년 3월 25일 게재승인.