칼슘熱還元에 의한 ZrO_2 로부터 지르코늄 粉末 製造

河政雨 · 張龍翼 · *孫豪祥

慶北大學校 金屬新素材工學科

Zirconium Powder Preparation from ZrO_2 by Calciothermic Reduction

Jung-Woo Ha, Yong-Ik Jang and *Ho-Sang Sohn

Dept. of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

요 약

본 연구에서는 액상 칼슘에 의한 ZrO_2 의 직접환원에 대하여 조사하였다. ZrO_2 의 직접환원에 미치는 Ca과 ZrO_2 의 몰비, 반응시간, 그리고 반응온도의 영향에 대하여 검토하였다. 실험은 5분에서 60분까지 Ar 분위기의 밀폐된 스테인리스강제의 반응기에서 실시하였다. 반응온도 1223 K, Ca과 ZrO_2 의 몰비가 3 이상인 조건에서 대부분의 ZrO_2 는 5분만에 Zr으로 환원되었다. 반응온도가 1337 K이고 Ca을 이론적인 양의 2배를 첨가한 경우 금속 Zr 중의 산소농도는 최저 0.66 wt%를 나타내었다. 그리고 Zr 입자의 형상은 반응온도와 반응시간에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다.

주제어 : 지르코늄분말, 지르코늄산화물, 칼슘열환원법, 칼슘, 직접환원

Abstract

In this study, direct reduction of ZrO_2 using liquid calcium was investigated. The influence of molar ratio of Ca and ZrO_2 , reaction time and temperature on the reduction behavior of ZrO_2 was studied. Experiments were conducted in a closed stainless steel chamber under Ar atmosphere during 5 to 60 minutes. Most of the ZrO_2 was reduced to Zr in 5 minutes at 1223 K and 3 Ca/ ZrO_2 molar ratio. The minimum oxygen content in reduced metal Zr was obtained about 0.66 wt% at 1373 K after 30 minutes and 4 Ca/ ZrO_2 molar ratio. The morphology of zirconium powder obtained was highly affected by the reaction temperature and reaction time.

Key word : Zirconium powder, Zirconium oxide, Calciothermic reduction, Calcium, Direct reduction

1. 서 론

지르코늄의 원천은 1789년 Klaproth가 보석으로 알려져 있던 광물인 지르콘에서 발견하여, 지르코늄이라고 명명한 것에서 유래하며, 지각 중에서는 20번째로 풍부한 금속원소이다. 1824년 Berzelius가 K_2ZrF_6 를 금속칼

륨으로 환원하여 금속지르코늄으로 분리하였으며, 1925년 A.E. van Arkel과 J.H. de Boer에 의한 Iodide 프로세스에 의해 순수한 금속 Zr을 생산하였다. 그리고 1945년에 $ZrCl_4$ 를 Mg으로 환원하는 Kroll법¹⁾이 개발되어 지금에 이르고 있다.

지르코늄은 은백색 또는 회백색의 광택이 나는 금속

* Received : July 9, 2012 · Revised : August 10, 2012 · Accepted : October 8, 2012

*Corresponding Author : Ho-Sang Sohn (E-mail: sohn@knu.ac.kr)

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, 1370 Sangyeok-Dong, Buk-gu, Daegu, 702-701, Korea

Tel : +82-53-950-5560 / Fax : +82-53-950-6559

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

으로 융점은 2125 K이며, 1136 K 이하에서는 hcp 구조를 갖는 α 상으로 존재하고, 1136 K 이상에서는 bcc 결정구조를 갖는 β 상으로 존재한다.²⁾ 분말상태에서는 흑색을 띠며, 발화점이 낮아 폭발하기 쉽지만, 지르코늄은 내산성이 뛰어나 왕수(王水)와 불산에만 녹는다.³⁾ 특히 지르코늄은 중성자의 투과성이 높고 내식성 등 자체의 고유한 여러 성질 때문에 원자로의 연료봉을 피복하거나 우라늄과의 합금에 이용되며, 원자로 내부 구조물 등의 용도로 매우 중요하게 사용된다.^{4,5)}

지르코늄 광석은 지르콘이라 불리는 $ZrSiO_4(ZrO_2 \cdot SiO_2)$ 가 지구상에 가장 넓게 분포되어 있다. 그 외 바데라이트라 불리는 ZrO_2 가 있으나 부존자원은 부족한 실정이다. 따라서 지르코늄 제련의 출발원료는 대부분이 지르콘이며, 이것을 분해하여 순수 ZrO_2 를 추출한다. 그리고 지르코늄과 같은 IV족 원소인 하프늄이 동반되어 나타나기 때문에 고순도 지르코늄을 생산하기 위해서는 하프늄의 제거가 필수적이다. 하프늄을 제거한 ZrO_2 를 요오드법, 용융염 전해 등의 방법으로 금속 Zr으로 제조하고 있으나, Zr은 산소, 질소, 탄소 등과의 친화력이 매우 크기 때문에 Ti와 마찬가지로 크롤법에 의해서 제조되고 있다. 그러나 Kroll법은 타이타늄 제련법과 마찬가지로 10 ton의 스펀지를 생산하는데 약 10 일 정도가 필요하다.

한편 Kroll법에 의한 Ti 제련기술은 비교적 많은 연구가 이루어져 기술적인 혁신이 이루어졌으나, Zr 제련기술은 Kroll법의 개선보다는 신제련법에 대해서 많은 연구들이 진행되고 있다.⁶⁻¹¹⁾ 신제련법은 기본적으로 용융염 전해법과 ZrO_2 의 금속 열환원법으로 구분할 수 있고, 용융염 전해법에서는 $ZrCl_4$ 를 사용하는 방법과 ZrO_2 를 사용하는 방법으로 분류할 수 있다. 그러나 아직 어떠한 방법도 실용화에 이르지 못하고 있다.

ZrO_2 의 금속 열환원을 위한 환원제로는 열역학적으로 Al, Mg, Ca 등을 고려할 수 있으나, Ca을 환원제로 사용하면 0.05 at%의 산소를 함유하며, 부산물인 CaO는 물이나 희석 산으로 쉽게 제거할 수 있는 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 ZrO_2 를 Ca으로 직접 환원하거나 표면이 산화된 지르코늄 스크랩을 재활용하기 위한 기초연구로서 ZrO_2 의 환원에 미치는 Ca의 몰 비율, 반응온도, 반응시간 등의 영향에 대하여 검토하였다.

2. 실험방법

실험장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 고주파유도

Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus.

용해로(20 kW, 40 kHz)를 가열장치로 이용하였으며, 유도코일 내에 석영관(내경 135 mm, 길이 500 mm)을 설치하였다. 석영관 내부에 밀폐가 가능한 스테인리스강제 반응기(내경 98 mm, 외경 113 mm, 길이 380 mm)를 설치하였으며, 반응기와 석영관 사이에는 단열재를 삽입하여 방열을 방지하였다. 반응기의 상부 플랜지에는 Ar 가스 주입구와 반응가스 배출구를 만들어 밸브를 이용하여 개폐할 수 있도록 하였으며, Ar 가스 주입구에는 진공펌프를 연결하여 실험 전에 반응기 내부를 배기할 수 있도록 하였다. 반응 중 열전대(K type)를 용탕내부에 침지시켜 온도변화를 측정하였다. Ar가스는 약 750°C로 가열된 Cu칩의 충전층을 통과시켜 탈산하였으며, 유량은 MFC(mass flow controller: MKS type 247)로 제어하였다. 환원제로는 입상(granular)의 Ca(>99.5%, <5mm, Junsei Chemical Co.)을 사용하였으며, 분말상의 ZrO_2 (99.0 %, Daejung)와 반응시켰다.

스테인리스강제 도가니(내경 50 mm, 길이 100 mm)에 ZrO_2 분말 50 g에 대하여 일정한 비율의 Ca을 혼합한 시료를 넣고, 반응기 내부에 도가니를 장입하였다. 그 후 반응기를 밀폐한 후 내부를 배기하고, 탈산한 Ar을 주입하였다. 반응기 내부온도가 약 473 K에 도달하면 다시 내부를 배기하고 탈산한 Ar을 주입하는 조작을 3회 반복한 후 1073 ~ 1373 K까지 승온하였다. 그리

고 목표온도에서 5~60분 동안 유지하여 환원 반응이 일어나도록 하였다. 실험이 종료되면 Ar분위기에서 상온까지 냉각하고, 반응 생성물을 증류수 1 L중에 넣고, HCl을 0.15 M의 농도가 될 때까지 소량씩 투입하여 반응 생성물인 CaO와 미 반응 Ca를 제거 하였으며, 이후 수세 및 건조를 통하여 반응 생성물을 회수하였다. 회수한 생성물은 X-선 회절분석(Philips, Cubix XRD) 및 전자현미경(Hitachi, S-4300)으로 관찰하였으며, N/O 분석기(ELTRA, ON-900)로 산소농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Ca에 의한 ZrO₂의 환원반응은 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

식 (1)의 반응은 주어진 온도에서 ΔG^0 가 음의 값을 가지기 때문에 자발적으로 환원반응이 일어난다. 그리고 식 (1)의 반응식으로부터 ZrO₂ 1몰을 환원하기 위해서는 화학양론적으로 2몰의 Ca이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 Ca과 ZrO₂의 몰 비 Q(Ca/ZrO₂)를 2~5까지 변화시키면서 반응시켰다.

Fig. 2에는 1173 K, Ca과 ZrO₂의 몰 비 Q=4의 조건에서 30분간 반응시킨 후 채취한 시료의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 금속 Zr(JCPDS #05-0665)이 생성된 것을 알 수 있다.

Fig. 2. XRD patterns of the reduced product before acid pickling.

Zr-O 2원계 상태도¹²⁾ 상에서는 ZrO₂ 이외의 저급 산화물이 존재하지 않기 때문에 ZrO₂가 Ca에 의해 직접 Zr으로 환원되었다. 그리고 식 (1)에 따른 반응 생성물인 CaO(JCPDS #48-1467)와 미 반응한 Ca(JCPDS #23-0430)이 검출되었다.

Fig. 3에는 Ca과 ZrO₂의 몰 혼합비 Q를 달리하여 1223 K에서 60분 동안 반응시킨 시료를 염산으로 산세한 후 X-선 회절분석한 결과를 비교하여 나타내었다. 염산에 의한 산세에 의해 Fig. 2에서 관찰된 CaO와 Ca이 완전히 제거되었다. 그리고 Ca과 ZrO₂의 몰 혼합비 Q가 3 이상인 경우에는 순수한 Zr만 검출되었다. 그러나 Q가 2(화학양론적량)인 경우에는 금속 Zr과 미 반응된 ZrO₂(JCPDS #37-1484)가 관찰되었다.

식 (2)와 (3)에는 고체 Ca과 용융 Ca의 온도에 따른 증기압을 나타내었다.¹³⁾

$$\log p(\text{mmHg}) = -\frac{9350}{T} - 1.39 \log T + 12.82 \quad (298 \sim \text{m.p.}) \quad (2)$$

$$\log p(\text{mmHg}) = -\frac{8920}{T} - 1.39 \log T + 12.45 \quad (\text{m.p.} \sim \text{b.p.}) \quad (3)$$

식 (3)으로부터 계산한 용융 Ca의 증기압은 1223 K에서 약 7.33 mmHg(0.01 atm) 정도이므로 완만한 속도

Fig. 3. XRD patterns of the reduced product at various molar ratio of Ca and ZrO₂ after acid pickling.

Fig. 4. XRD patterns of the reduced product at various reaction time after acid pickling.

로 휘발이 일어난다. 따라서 공급한 Ca의 일부가 증발하거나 반응기 중에 잔류하는 산소와의 반응으로 소비되어 환원반응에 기여하지 못하였기 때문에 화학양론적 비율의 Ca를 혼합한 경우에는 미반응한 ZrO_2 가 검출된 것으로 생각된다. 이러한 Ca의 증발이나 산화 손실 등을 고려하면 ZrO_2 를 완전히 환원하기 위해서는 환원에 필요한 화학양론적 양의 1.5 배($Q=3$) 이상의 Ca가 필요하다.

Fig. 4에는 Ca과 ZrO_2 의 몰 혼합비 $Q=3$, 1223 K의 조건에서 반응시간에 따른 산세 후의 X-선 회절분석 결과를 비교하여 나타내었다. 30분과 60분은 물론이고 5분간 반응시킨 경우에도 Zr만 검출되고 ZrO_2 는 검출되지 않았다. 따라서 식(1)의 Ca에 의한 ZrO_2 의 환원반응은 5분 이내의 매우 짧은 시간에 종료되는 것으로 확인되었다.

Fig. 5에는 Ca과 ZrO_2 의 몰 혼합비 $Q=4$ 의 조건에서 30분간 반응시켰을 때 반응온도에 따른 산세 후의 X-선 회절분석 결과를 비교하여 나타내었다. Ca의 융점 이하인 1073 K에서 반응시킨 경우에는 ZrO_2 가 관찰되었으나 Zr이 주된 피크로 관찰되었다. Ca과 ZrO_2 를 혼합하여 장입하고 승온시키면 Ca의 융점(1115 K)보다 낮은 약 1050 K 부근에서 1200 K 정도까지 급격하게 온도가 상승하여 최고값을 나타낸 후 곧바로 반응온도인 1073 K까지 하강하였다. 식 (2)로부터 계산한 Ca의 증기압은 1073 K에서 약 0.783 mmHg(0.001 atm)이므

Fig. 5. XRD patterns of the reduced product at various temperature after acid pickling.

로 매우 느리지만 Ca의 휘발이 일어난다. 따라서 휘발된 Ca 증기가 주변의 ZrO_2 와 반응하여 환원되고, 이때의 발열반응에 의해 온도가 급격하게 상승하면서 국부적으로 액상의 Ca가 생성되어 ZrO_2 가 환원된 것으로 생각된다. 그러나 반응온도가 Ca의 융점 보다 낮기 때문에 ZrO_2 와 Ca의 접촉이 완전하지 못하여 소량의 ZrO_2 가 잔류하는 것으로 생각된다. 한편, Ca의 융점이 상에서는 순수한 Zr만 관찰되었으며, ZrO_2 는 검출되지 않았다. 이것은 분말상의 ZrO_2 (밀도 5.89 g/cm³, 298 K)가 용융Ca(밀도 1.38 g/cm³, 1115 K) 중에 침강되어 충분한 접촉이 이루어졌기 때문이다.

Fig. 6에는 Fig. 4에 나타낸 $Q=3$, 1223 K의 조건에서 반응시간에 따른 산세 후의 생성물 입자의 전자현미경 관찰결과를 반응 전의 ZrO_2 와 비교하여 나타내었다. 반응 전의 ZrO_2 는 대부분이 약 0.5 μm 이하의 입자들이 연결되어 축백나뭇잎과 같은 형상을 하고 있다. 그러나 5분간 반응한 경우 아주 미세한 Zr의 1차 생성상(< 200 nm) 관찰되었으나, 대부분은 이러한 1차 생성상들이 응집되어 성장한 2차 생성상이 관찰되었다. 그러나 이러한 2차 생성상의 크기는 매우 다양하여 성장도중에 있는 것으로 생각되며, 그 표면에는 ZrO_2 의 개별 입자와 유사한 크기의 매우 미세한 1차 생성상들이

Fig. 6. SEM images of the ZrO_2 and Zr powder reduced at 1223 K after acid pickling. (Molar ratio of Ca and ZrO_2 , $Q = 3$)

Fig. 7. SEM images of the Zr powder reduced at various temperature for 30 minute after acid pickling. (Molar ratio of Ca and ZrO_2 , $Q = 4$)

부착되어 있다. 그리고 Fig. 6(b)중에 ○로 나타낸바와 같이 이러한 1차 생성상들이 응집되어 있으나 미처 성장하지 못한 것들도 관찰되었다. 그리고 30분과 60분의 반응에서는 입자 크기에는 큰 차이가 없이 대부분이 약 $2\mu m$ 이하의 크기를 나타내며 5분간 반응한 경우와는 달리 미세한 1차 생성상 입자들은 감소하였으나, 큰 입자들의 표면에는 미세한 1차 생성상들이 부착되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 반응시간의 경과에 따라 미세한 1차 생성상들이 대형 입자와 합체되어 성장하는 것으로 생각된다. 그리고 Zr 입자는 반응전의 ZrO_2 와는 다르게 구형에 가까운 형상을 하고 있다.

Fig. 7에는 Ca과 ZrO_2 의 몰 혼합비 $Q = 4$ 의 조건에서 30분간 반응시켰을 때 반응온도에 따른 산제 후 생성물 입자의 전자현미경 관찰결과를 나타내었다. 반응

Fig. 8. Total oxygen content residual in the reduced samples after acid pickling with molar ratio of Ca and ZrO_2 .

온도와 관계없이 대부분의 입자는 $2\mu m$ 이하로서 구형에 가까운 형상을 하고 있다. 1123 K에서는 $0.5\mu m$ 이하의 미세한 입자가 많이 관찰되었으며, 특히 이러한 미세한 입자들이 응집되어 성장하고 있는 것을 볼 수 있다. 온도가 증가할수록 미세한 입자의 개수는 감소하고 서로 응집되어 성장한 2차 생성상이 증가하였다. 그리고 1373 K에서는 확연하게 미세한 입자들의 개수는 감소하였으며 대부분은 최대 $2\mu m$ 정도의 2차 생성상으로 성장하였다. 따라서 반응온도가 증가함에 따라 1차 생성상이 서로 응집되어 구형에 가까운 2차 생성상으로 성장하는 것으로 생각된다. 이러한 2차 생성상의 증가는 Zr 입자의 비표면적을 감소시켜 표면 산화량의 감소에 기여할 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 8에는 Fig. 3에 나타낸 Ca과 ZrO_2 의 몰 혼합비 Q 를 달리하여 1223 K에서 60분 동안 반응시킨 시료를 염산으로 산제한 후의 생성물 중의 산소농도를 분석한 결과를 나타내었다. 시료 중의 산소로는 산제과정에서 제거되지 못한 CaO와 생성물 표면의 산화물, 미 환원된 ZrO_2 그리고 고용체를 생성한 용존 산소 등이 있을 수 있다. 따라서 횡축에는 이러한 산소를 모두 포함하여 T.[O](total oxygen)으로 나타내었다. Ca과 ZrO_2 의 몰 혼합비 Q 가 2인 경우의 산소농도는 4.52 wt%로 매우 높은 값을 나타내었으나 Q 가 증가하여 3 이상이 되면 0.85 ~ 1.0 wt%로 큰 변화는 없었다. $Q = 2$ 에서 산소 함유량이 높게 나타난 것은 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 미반응한 ZrO_2 가 존재하였기 때문으로 생각된다. 그리고 $Q = 3$ 이상에서도 0.85 ~ 1.0 wt% 정도의 산소를 함유하는 것은 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 입자가

Fig. 9. Total oxygen content residual in the reduced samples after acid pickling with reaction temperature.

2 μm 이하의 크기로 매우 미세하여 산세 등의 과정에서 표면의 일부가 산화되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 9에는 Fig. 5와 Fig. 7에 나타낸 Ca과 ZrO_2 의 몰 혼합비 $Q=4$ 의 조건에서 30분간 반응시켰을 때 반응온도에 따른 산세 후 생성물 입자 중의 산소농도를 분석한 결과를 나타내었다. 반응온도가 증가함에 따라 산소농도는 1.73 wt%에서 0.68 wt%까지 감소하였다. Fig. 5의 X-선 회절분석 결과에서는 1123 K에서도 ZrO_2 가 관찰되지 않았으나 산소농도가 1.73 wt%로 비교적 높게 나타났다. 이러한 결과는 Fig. 6에서 설명한 바와 같이 반응온도가 낮을 경우 1 μm 이하의 미세한 입자가 많아서 Zr 입자의 비표면적이 크기 때문에 산세 등의 과정에서 입자표면의 산화량이 많았기 때문으로 생각된다. 그리고 반응온도가 증가함에 따라 산소농도가 감소하는 것은 입자의 성장에 의해 비표면적이 감소하여 표면 산화량이 감소하였기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

Ca에 의한 ZrO_2 의 직접 환원 거동에 대하여 조사한 결과를 종합하면 다음과 같다.

1) Ca과 ZrO_2 의 몰 혼합비가 화학양론적 비율인 2에서는 Ca의 증발손실 등에 의해 미반응한 ZrO_2 가 검출되었기 때문에 ZrO_2 를 Zr으로 환원하기 위해서는 Ca의 증발손실을 고려하여 화학양론적 비율보다 많은 $Q=3$ 이상의 Ca이 필요하다.

2) 1223 K에서 5분 이상 반응시킨 경우 ZrO_2 가 검출되지 않았으나, 전자현미경 관찰결과 미세한 입자들

이 존재하므로 입자의 성장에 의한 비표면적 감소에 의해 산소농도를 낮추기 위해서는 30분 이상의 충분한 반응시간을 확보하는 것이 필요하다.

3) Ca의 용점이하에서 반응한 경우에는 ZrO_2 가 검출되었으나, Ca의 용점이상인 1173 K 이상에서는 Zr만 검출되었다. 그리고 반응온도가 증가할수록 생성물의 산세 후 산소농도가 감소하여 1373 K에서는 0.68 wt%까지 감소하였다. 따라서 Zr입자의 산소농도 저감을 위해서는 Ca의 증발손실을 고려하여 1300 K 이상의 반응온도가 필요하다.

감사의 글

이 논문은 2012학년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kroll, W.J., Schlechten, A.W. and Yerkes, L.A., 1946: *Ductile Zirconium from Zircon Sand*, Trans. Electrochem. Soc., **89**(1), pp. 263-276.
2. Schnell, I. and Albers, R.C., 2006: *Zirconium under pressure: phase transitions and thermodynamics*, J. Phys.: Condensed Matter, **18**, pp. 1483-1494.
3. Nam, Chul-Woo and Park, Kyung-Ho, 2008: *Status of Zirconium Resources and Processing*, Trend in Met. & Mater. Engr., **21**(5), pp. 4-14.
4. Yoon, Y. G. and Lim, S. H., 1984: *Characteristic, Application and Fabrication Technology of Zirconium and Zirconium Alloys*, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **22**(3), pp. 211-219.
5. Jeong Yong Hwan, 2008: *Application of Zirconium Alloys in Nuclear Industry*, Trend in Met. & Mater. Eng., **21**(5), pp. 15-20.
6. Martinez, G.M. and Couch, D.E., 1972: *Electrowinning of Zirconium from Zirconium Tetrachloride*, Metall. Trans., **3**(2), pp. 571-574.
7. Li, Q., Du, J. and Xi, Z., 2007: *Preparation of zirconium by electro-deoxidization in molten salt*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **17**, pp. s560-s564.
8. Abdelkader, A.M., et al., 2007: *Preparation of Zirconium Metal by the Electrochemical Reduction of Zirconium Oxide*, Metall. & Mater. Trans. B, **28B**, pp. 35-44.
9. Ghosh, S., et al., 2009: *Electrochemical studies on the redox behaviour of zirconium in molten LiCl - KCl eutectic*, J. Electroanalytical Chemistry, **627**, pp. 15-27.
10. Mohandas, K.S. and Fray, D.J., 2009: *Electrochemical*

- Deoxidation of Solid Zirconium Dioxide in Molten Calcium Chloride*, Metall. & Mater. Trans. B, **40B**, pp. 685-699.
11. Abdelkader, A.M. and El-Kashif, E., 2007: *Calciothermic Reduction of Zirconium Oxide in Molten CaCl₂*, ISIJ Int., **47**(1), pp. 25-31.
12. Abriata, J. P., Garcés, J. and Versaci, R., 1986: *The O-Zr (Oxygen-Zirconium) System*, Bull. Alloy Phase Diagrams, **7**(2), pp. 116-124.
13. Kubaschewski, O. and Alcock C. B., 1979: “*Table D. Vapor pressure and evaporation constants*”, Metallurgical Thermochemistry 5th Ed., p. 370-372, Pergamon Press, Oxford, U.K.

河 政 雨

- 경북대학교 금속신소재공학과 학사
- 경북대학교 대학원 금속신소재공학과 석사
- 현재 세아제강 기술연구소

張 龍 翼

- 경북대학교 금속신소재공학과 학사
- 현재 경북대학교 대학원 금속신소재공학과 석사과정

孫 豪 祥

- 현재 경북대학교 금속신소재공학과 교수
- 당 학회지 제11권 6호 참조