

## 핵연료 피복관의 산세 공정 시 Nb 함량에 따른 SMUT 특성

문종한<sup>1,3</sup> · 이영준<sup>2</sup> · 이진행<sup>1</sup> · 홍종원<sup>1</sup> · 이종현<sup>2,3†</sup>  
<sup>1</sup>한전원자력연료, <sup>2</sup>지론테크, <sup>3</sup>충남대학교 신소재공학과

### Evaluation of SMUT Properties according to Nb Content in the Pickling Process of Nuclear Fuel Cladding Tube

Jong Han Moon<sup>1,3</sup>, Young Jun Lee<sup>2</sup>, Jin Hang Lee<sup>1</sup>, Jong Won Hong<sup>1</sup> and Jong Hyeon Lee<sup>2,3†</sup>

<sup>1</sup>KEPCO Nuclear Fuel Company, Ltd., Republic of Korea

<sup>2</sup>ZironTech Corporation, Republic of Korea

<sup>3</sup>Graduate School of Department of Materials Science & Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received June 25, 2019 : Revised July 24, 2019 : Accepted July 24, 2019)

**Abstracts** Currently, the Korean nuclear industry uses ZIRLO as material for nuclear fuel cladding(zirconium alloy). KEPCO Nuclear Fuel is in the process of developing a HANA alloy to enable domestic production of cladding. Cladding manufacture involves multistage heat treatments and pickling processes, the latter of which is vital for the removal of defects and impurities on the cladding surface. SMUT that forms on the cladding surface during such pickling process is a source of surface defects during heat treatment and post-treatment processes if not removed. This study analyzes ZIRLO, HANA-4, and HANA-6 alloy claddings to extensively study the SEM/EDS, XRD, and particle size characteristics of SMUT, which are second phase particles that are formed on the cladding surface during pickling processes. Using the analysis results, this study observes SMUT formation characteristics according to Nb concentration in Zr alloys during the washing process following the pickling process. In addition, this study observes SMUT removal characteristics on cladding surfaces according to concentrations of nitric acid and hydrofluoric acid in the acid solution.

**Key words** cladding tube, smut, pickling, zirconium alloy.

## 1. 서 론

지르코늄(Zirconium, Zr)은 고유의 높은 물리적 강도와 내식성으로 인해 질산(HNO<sub>3</sub>) 및 아세트산과 같은 농축산을 사용하는 화학 산업에서 열 교환기, 반응기 그리고 파이프 등의 소재로 쓰이고 있다.<sup>1)</sup> 특히, 하프늄(Hafnium, Hf)이 제거된 Zr은 적은 열중성자 흡수단면적과 이산화우라늄(Uranium dioxide, UO<sub>2</sub>)과의 우수한 양립성으로 인해 원자력 산업에서 핵연료 피복관 및 구조재로 사용되고 있다.<sup>2-3)</sup> 일반적으로 원전급 핵연료 피복관은 Hf-free Zr에 주석(Sn) 및 철(Fe) 그리고 니켈

(Ni) 등을 합금화하여 사용되고 있으며, 최근에는 보다 높은 내식성을 위해 웨스팅하우스(Westinghouse)社에서는 “ZIRLO”, 한전원자력연료(KEPCO-NF)에서는 HANA-4, HANA-6와 같은 Nb를 포함하는 합금을 개발하고 있다.<sup>4-5)</sup> 핵연료 피복관은 다단계의 단조(forging), 압출(extrusion), 필거링(pilgering), 세정(washing) 및 산세(acid pickling), 그리고 열처리(heat treatment)를 통해 제조된다.<sup>6)</sup> 그 중 산세 공정은 단조 및 필거링 공정 시 발생하는 흠집, 산화 얼룩 및 윤활유의 화학 오염과 같은 피복관 표면에 발생하는 결함을 방지하기 위해 실시된다. Zr 피복관의 전형적인 산세 용액은 10 ~ 40 wt%

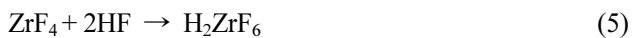
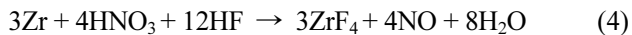
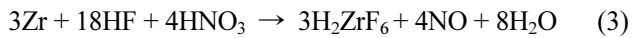
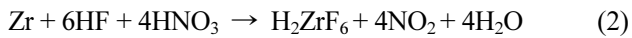
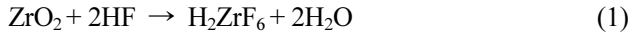
<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : jonglee@cnu.ac.kr(J.-H. Lee, Chungnam Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, 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.

HNO<sub>3</sub>와 1~5 wt% HF를 포함하는 산 용액을 사용하며, 산세 공정의 Zr 피복관 반응 모식은 Fig. 1과 같다. 공정 초기에 모재 표면은 용액 내에 존재하고 있는 산소에 의해서 ZrO<sub>2</sub> 형태의 산화 피막이 형성되며 반응식 1과 같이 HF와의 반응을 통해 산 용액으로 용해되며, 피복관 내 지르코늄 금속 또한 반응식 2~5를 통해 NO<sub>x</sub> 가스의 발생과 함께 H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>이 형성되어 산 용액으로 용해된다.<sup>7-10)</sup>



이러한 산세 공정 중 Nb이 함유된 피복관에서는 제 2상 입자(second phase particle: SPP)인 난 용해성 “SMUT”라고 알려진 흑색 미세 입자가 형성되는 것이 보고된 바 있다.<sup>11)</sup> 지르코늄 합금 피복관 표면에 형성된 smut는 세척 과정에서 제거가 어려워 기존의 산세 용액보다 강산의 HNO<sub>3</sub>·HF혼합 용액을 사용하거나, McLaughlin이 제안한 옥살산 및 옥살산암모늄을 이용한 후처리 과정을 통해 제거한다<sup>12)</sup>. 하지만 앞서 제안된 방법들은 기존 상용화 지르코늄 합금 피복관과 같이 Nb 함량이 1 wt% 미만인 경우를 대상으로 연구가 진행되었으며, 본 실험에서는 최근 Nb 함량이 1 wt% 이상인 지르코늄 합금 피복관이 개발되고 있어 이에 대한 smut형성 및 제거 특성에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 한전원자력연료(KEPCO-NF)에서 자체 개발된 HANA 합금 피복관의 경우 기존의 혼합 용액으로 산세 공정 후 세척 과정 시 미세

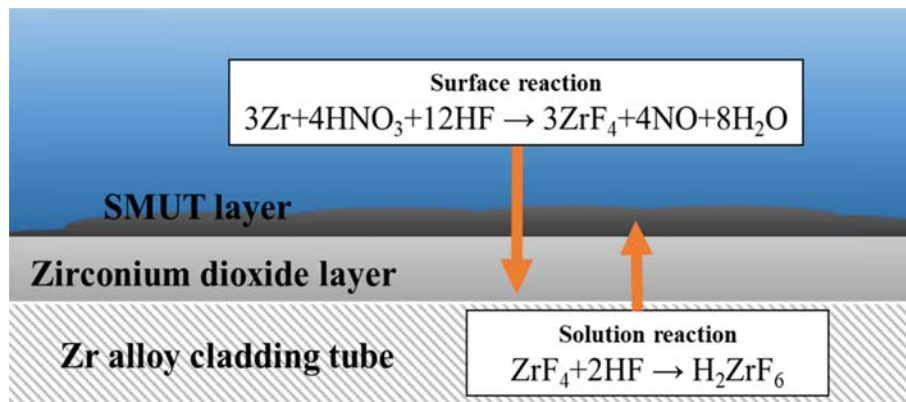


Fig. 1. Reaction diagram of zirconium cladding tube during pickling process.

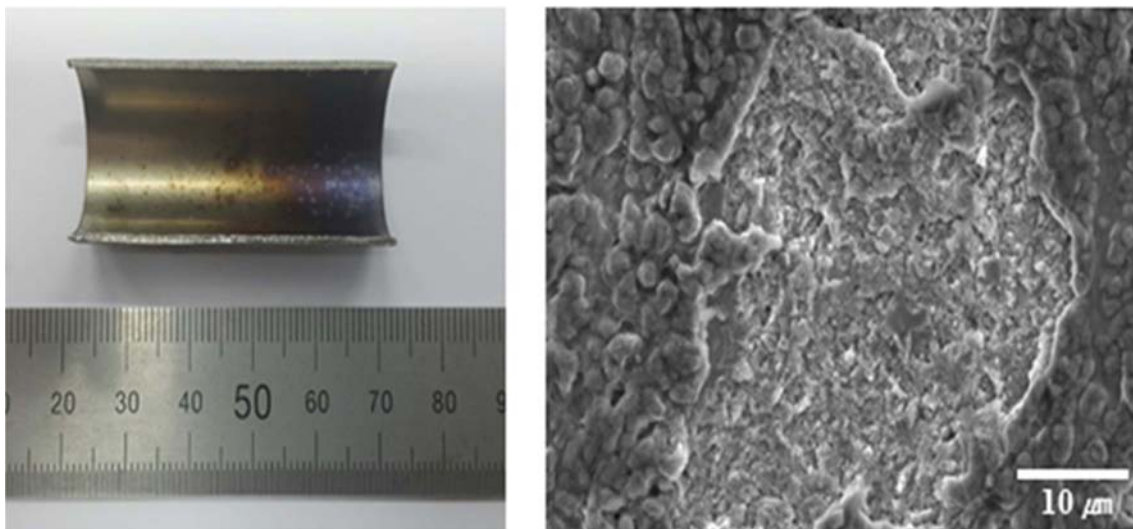


Fig. 2. Corrosion defect caused by residual SMUT during heat treatment process.

된 smut로 인해 Fig. 2와 같이 열처리 과정 중 부식 결함 문제가 발생되고 있다. 이는 합금계에 따라 지르코늄 합금 표면에 형성되는 산화 피막의 물리 화학적 특성이 상이하여 나타나는 현상으로서, 기존 상용합금계에 최적화된 산세 용액 및 공정으로는 새로운 합금계에 그대로 적용하기 어려움을 의미한다. 따라서, 본 연구에서는 ZIRLO, HANA-4, 그리고 HANA-6 합금 피복관을 대상으로 산세 공정 시 피복관 표면에 형성되는 제 2상 입자인 smut를 SEM/EDS, XRD, 입도 측정, 그리고 세척 시 smut 제거 특성을 다각도로 분석하였으며, 이와 더불어 HANA-4합금 피복관을 대상으로 산세 공정 시 HNO<sub>3</sub>와 HF의 농도에 따른 smut 제거 특성을 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 재료 준비

본 연구에서는 H<sub>2</sub>O:HF:HNO<sub>3</sub>=82:3:15 wt% 조성의 산세 용액을 사용하였으며, Table 1에 나타난 바와 같이 지르코늄 합금 피복관은 ZIRLO, HANA-4, 그리고 HANA-6 합금 피복관을 Fig. 3(a)와 같이 내경 25 mm, 외경 27 mm

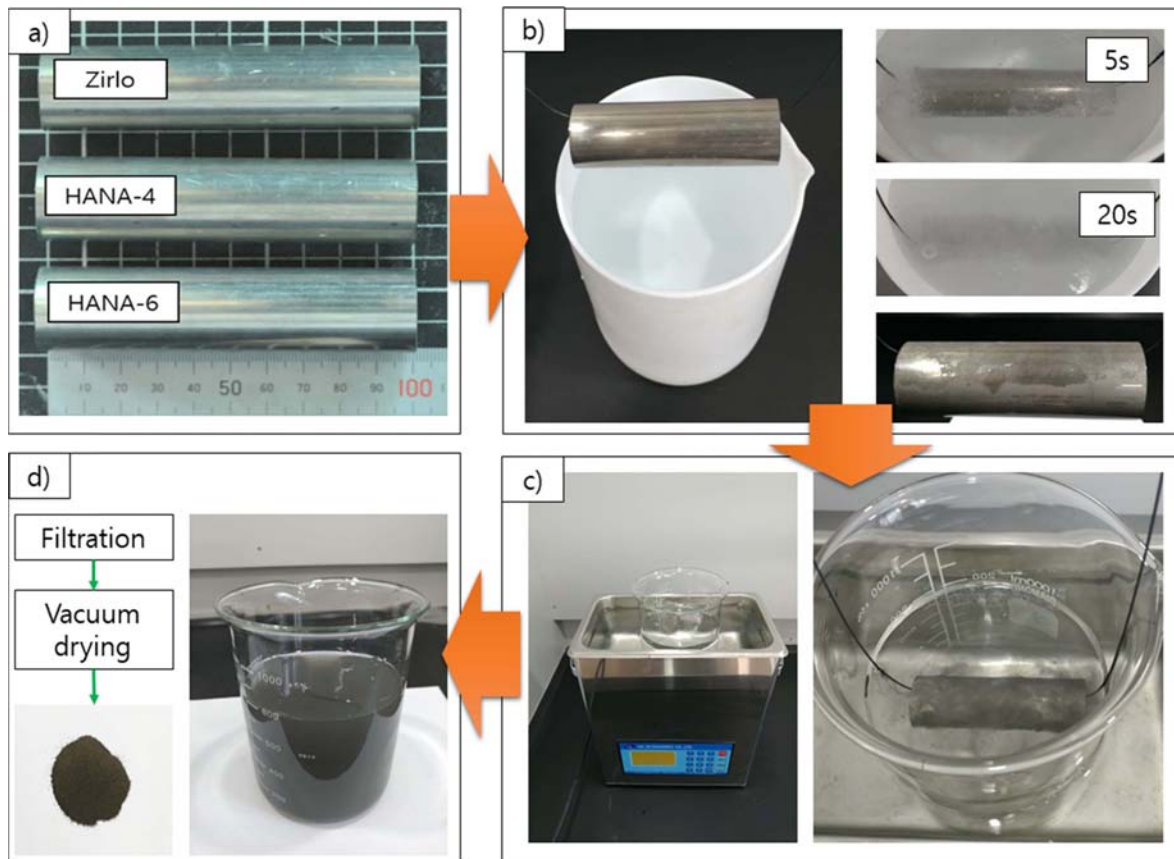
**Table 1.** Chemical composition of nuclear cladding tube used in this study.

	Sn	Nb	Fe	Cr	Cu
ZIRLO	0.8	0.8	0.1	-	-
HANA-4	0.5	1.4	0.15	0.1	-
HANA-6	-	1.2	-	-	0.07

그리고 길이 100 mm로 가공하여 실험하였다.

### 2.2 산세 실험

산세 실험은 산세 용액(H<sub>2</sub>O:HF:HNO<sub>3</sub>=82:3:15 wt%) 3 kg을 5 L 테프론 바스켓에 장입 후 Table 1의 각 샘플을 Fig. 3(b)와 같이 상온(25 °C)에서 20초 동안 3회 침지하였다. 산세 실험 후 샘플 표면에 형성된 생성물을 Fig. 3(c)와 같이 초음파 세척기를 이용해 세정수에 탈거하여 감압플라스크로 여과시켰으며, 여과된 생성물은 80 °C 진공 건조로에서 24시간 동안 건조 후 특성을 분석하였다. 또한, 산세 실험 시 표면에서의 smut 형성 특성을 비교하기 위해 동일한 조건에서 실험을 실시하여 표면의 생성물을 80 °C 진공 건조로에서 24시간 동안 건



**Fig. 3.** Experimental method for evaluation of SMUT characteristics.

### 2.3 특성 분석

산세 실험을 통해 생성된 smut의 결정 구조 및 형상은 고 분해능 X-선 회절분석기(XRD, D8 DISCOVER, 독일) 및 장방출 주사전자 현미경(FESEM, JEOL JSM-7000F, 일본) 그리고 나노 입도 분석기(Nano Particle Size Analyzer, SYMPATEC NANOPHOX, 독일)를 사용하여 특성 분석을 실시하였으며, smut의 성분 및 농도는 유도결합 플라즈마 발광분석법(ICP-AES, Thermo scientific iCAP 7000)을 사용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 SMUT 생성 특성

각 Zr 합금 피복관에서 채취한 표면 생성물을 SEM과 EDS 장치를 이용하여 형상 및 성분을 분석하였다. 분석 결과 Fig. 4(a)-(c)와 같이 응집된 비정형 분말 형태로 생성되었으며, 피복관 내 Nb의 함량이 증가함에 따라 표면 생성물 또한 Nb 함량이 증가함을 알 수 있다. 피복관 내 Nb 함량에 따른 생성물의 결정 구조 및 입자 크

기를 파악하기 위해 XRD와 나노 입도 분석기를 이용하여 분석을 실시하여 Fig. 5 및 6의 결과를 얻었다. 생성물의 입도를 분석한 결과, Fig. 5에서 보는 바와 같이 피복관의 Nb 함량(Nb 함량: HANA-4 > HANA-6 > ZIRLO)이 감소할수록 표면 생성물의 입자 크기는 감소하는 경향을 보인다. Nb 함량(1.4~1.6 wt%)이 가장 높은 HANA-4 피복관의 경우, 생성된 표면 생성물의 입자분포는 0.5  $\mu\text{m}$  이하의 입자의 분포가 0.71%, 0.5~1.0  $\mu\text{m}$ 은 40%, 1.0  $\mu\text{m}$  이상은 60%로 나타났으며, 반면 ZIRLO(Nb 함량: 0.6~0.8 wt%) 피복관에서는 0.5  $\mu\text{m}$  이하가 30%, 0.5~1.0  $\mu\text{m}$ 은 55%, 1.0  $\mu\text{m}$  이상은 15%로 보인다. Fig. 6의 XRD 분석 결과, HANA-4와 HANA-6 피복관의 경우 Nb의 함량이 증가 할수록 표면 생성물은 나이오븀-지르코늄 합금(NbZr) 상과 나이오븀 산화물(NbO)에 해당하는 peak의 강도가 증가함을 알 수 있지만 상대적으로 Nb 함량이 1 wt% 이하의 ZIRLO 피복관의 경우 표면 생성물의 대부분이 지르코늄 산화물( $\text{ZrO}_2$ )로 이루어져 있으며 나이오븀 산화물(NbO,  $\text{NbO}_2$ )에 해당하는 peak는 검출되지 않았으며, 또한 NbZr 합금

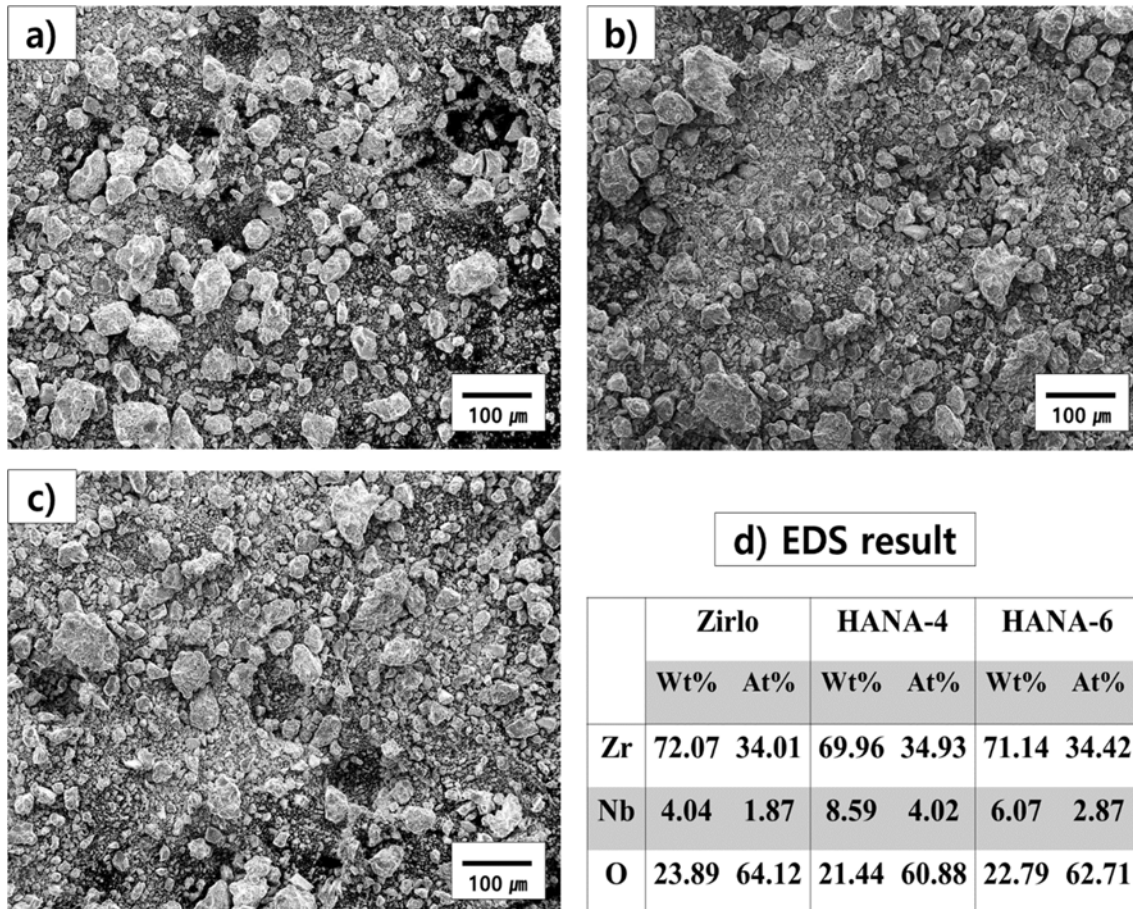


Fig. 4. The result of SEM-EDS for obtaining SMUT: a) ZIRLO; b) HANA-4; c) HANA-6; d) EDS results.

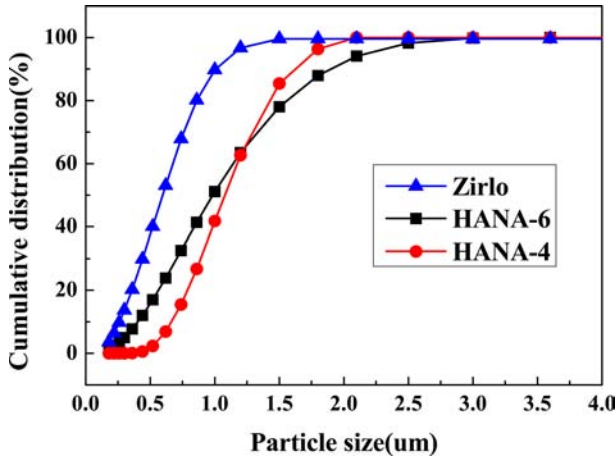


Fig. 5. The size distribution of obtained SMUT from various nuclear cladding tube.

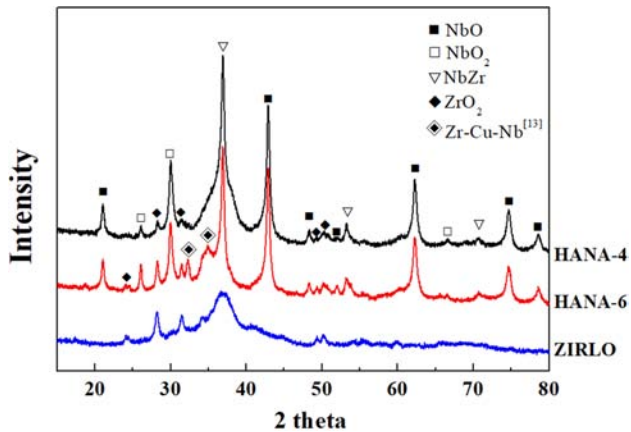


Fig. 6. The XRD results of obtained SMUT from various nuclear cladding tubes.

상의 결정 peak도 뚜렷하지 않다. 이와 더불어 HANA-6 피복관의 경우 비정질의 Zr-Cu-Nb 상이 검출되었으며 이는 피복관 제조 과정 중 열처리 공정에서 생성된 합금 상인 것으로 판단된다.<sup>13)</sup> 산세 과정 중 Nb의 화학반응 생성물을 확인하기 위해 HSC chemistry<sup>14)</sup>를 이용하여 계산하였으며, 일정한 HNO<sub>3</sub> 농도(0.1 mol)에서 피복관의 Nb 농도가 0 ~ 4.6 mol로 증가함에 따른 생성물의 농도 계산 결과를 Fig. 7(a)에 도시하였다. Nb 3.5 mol 이하의 저 농도에서는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 산화물이 생성되지만 농도가 증가함에 따라 NbO<sub>2</sub>와 NbO 산화물이 생성되는 것을 확인할 수 있다. 산세 초기 과정에서 생성되는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 산화물과 NbO<sub>2</sub>와 NbO 산화물의 반응 상관 관계를 알아보기 위해 Fig. 7(b)와 같이 계산을 실시하였다. 이때 계산은 피복관 표면에 2.5 mol의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 산화물이 생성되었으며, 피복관 표면에서 HF는 소모되어 상대적으로

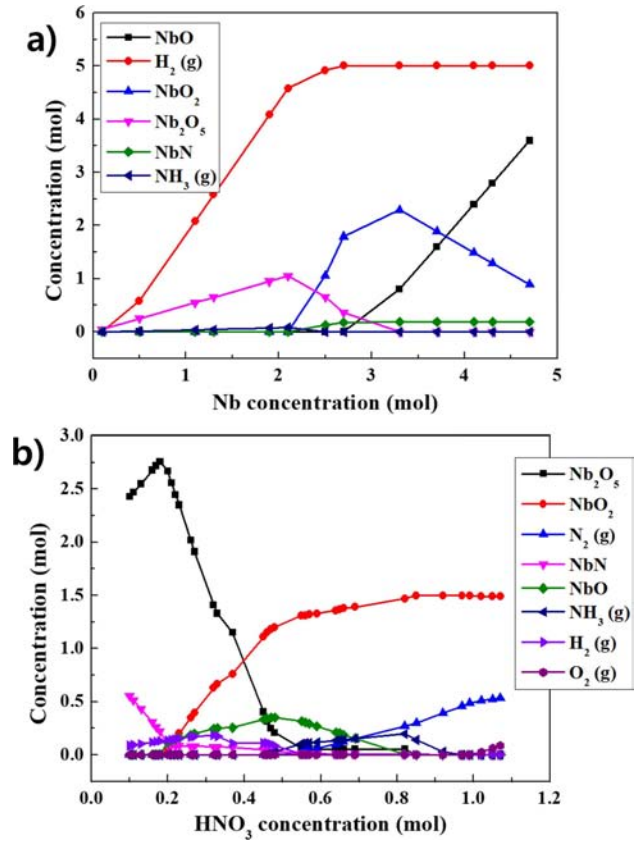
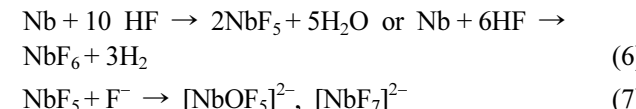


Fig. 7. Calculation result of reaction product in pickling solution using HSC chemistry: a) according to concentration of niobium; b) according to concentration of nitric acid.

HNO<sub>3</sub>의 농도가 0.1 ~ 1.1 mol 범위를 가정하여 실시하였다. 계산 결과, 피복관 표면에 생성된 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 산화물은 HNO<sub>3</sub>의 농도가 증가함에 따라 NbO<sub>2</sub>와 NbO 산화물로 변환됨을 알 수 있으며 이를 통해 다음의 반응식 6 ~ 10을 이용하여 산세 및 smut생성 과정을 설명할 수 있다.<sup>15-17)</sup> Nb 산세 과정을 통해 생성되는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 산화물은 산세 반응에 참여하는 피복관 표면의 Nb:HF농도 비율에 따라 반응식 6과 같이 NbF<sub>5</sub> 또는 NbF<sub>6</sub> 불화물이 형성되며, 이에 따라 Nb이 저 농도인 경우에 생성되는 NbF<sub>5</sub>는 산세 용액 내 F<sup>-</sup>와 반응하여 [NbOF<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> 또는 [NbF<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> 이온화 형태로 용해된다. 반면 Nb이 고농도인 경우에 생성되는 NbF<sub>6</sub>는 반응식 8 ~ 9를 통해 최종적으로 NbO<sub>2</sub>와 NbO 산화물로 생성되어 HF 및 HNO<sub>3</sub>에 용해되지 않고 피복관 표면에 잔존하는 것으로 판단된다.



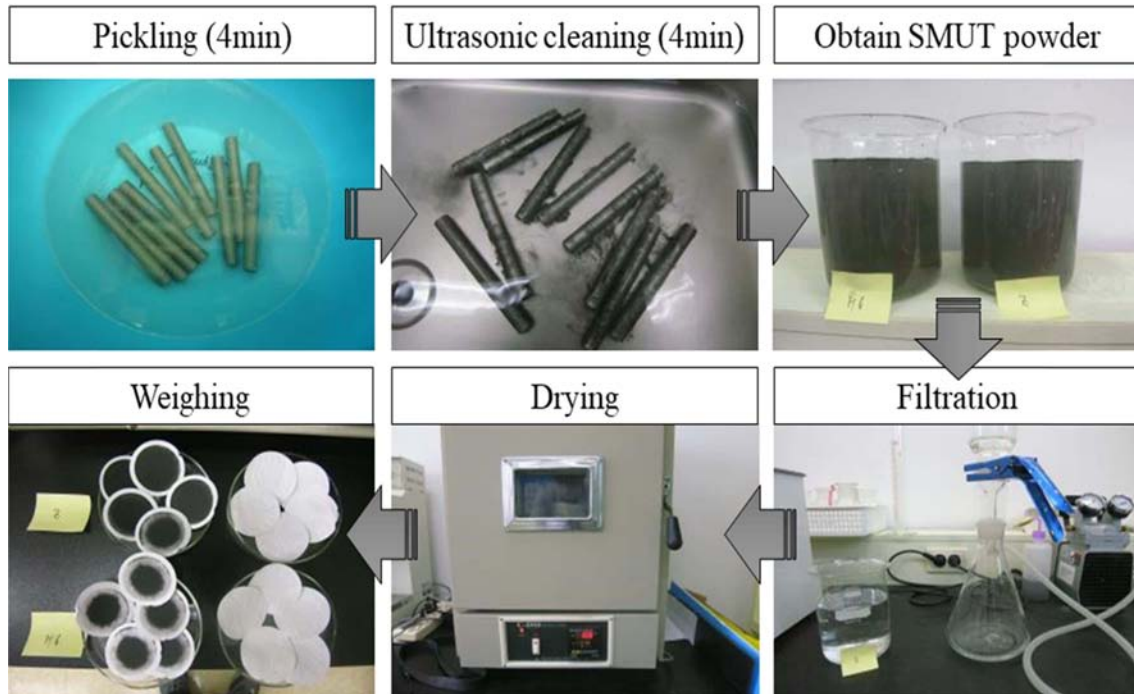
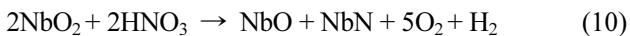
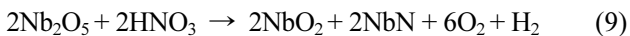
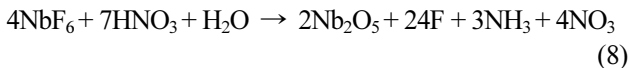


Fig. 8. Experimental methods for measuring the amount of SMUT.



Nb 함량에 따른 smut의 발생량과 튜브의 무게 변화를 측정하기 위해 Fig. 8과 같이 실험을 실시하였으며 결과를 Table 2에 나타내었다. 수득된 smut의 양은 ZIRLO > HANA-6 > HANA-4 합금 피복관의 순으로 발생하였으며, 튜브의 무게 감소량도 같은 결과를 보인다. 산세 실험 후 Zr 표면에 smut가 형성된 합금 피복관의 단면을 SEM 분석을 통해 측정된 결과 Fig. 9와 같이 Nb 함량이 높은 HANA-6 합금 피복관의 경우 생성된 smut의 두께는 1.239  $\mu\text{m}$ 로 입자들의 밀도가 높은 박막 형상을 보였다. 반면 ZIRLO합금 피복관의 경우 0.638  $\mu\text{m}$ 의 HANA-6합금 보다 상대적으로 밀도가 낮은 smut 층이 형성되었다. 분석 결과로 볼때, HANA-6합금 피복관의 경우 입자들 및 입자와 피복관의 결합력이 상대적으로 ZIRLO 합금 피복관보다 높을 것으로 판단되며, 이로 인해 smut의 제거가 용이하지 않은 것으로 판단된다. 실험 대상인 HANA합금의 경우, ZIRLO합금 대비, 높은 Nb함량, Cr 및 Cu원소의 첨가 유무로 그 특성을 확인할 수 있다. Table 2에 나타난 산세 후 중량 감소 및 smut생성량을 보면, 산세액 내에서 ZIRLO합금의 용해 속도가 HANA합금 대비 월등히 크을 알 수 있는데, 이

Table 2. Measurement results of SMUT weight and reduction rate of tube weight.

	Weight of SMUT, g	Weight reduction rate of tube, %
ZIRLO	0.0217	2.02
HANA-4	0.0061	1.71
HANA-6	0.0085	1.73

는 앞서 서술한 바와 같이 ZIRLO합금의 경우 HF에 용해도가 큰 NbF<sub>5</sub>불화물이 형성되는 반면, HANA합금의 경우 HF 및 HNO<sub>3</sub>에 용해가 되지 않는 NbO<sub>2</sub>와 NbO 산화물이 생성되는 것에 기인하는 것으로 판단된다. 원자력 발전소의 운영 중 냉각재 상실 사고(loss of coolant accident, LOCA) 상황에서 안정한 NbO<sub>2</sub> 및 NbO 산화물 형태의 부동태 피막의 형성은 내식성 향상이라는 측면에서 바람직하지만, 피복관 제조 단계에서 산화피막 및 불순물 제거를 위한 산세 공정에서는 산세 공정 속도 저하 및 피복관의 품질 관리 측면에서는 매우 주의를 요하는 현상이라 할 수 있다.

### 3.2 초음파 세척을 통한 SMUT 제거 특성

전술한 바와 같이, HANA합금의 산세 시 발생하는 잔류 smut량 증가는 표면에 형성된 NbO<sub>2</sub> 및 NbO 산화피막의 화학적 안정성이 증가했기 때문으로, 피복관의 신

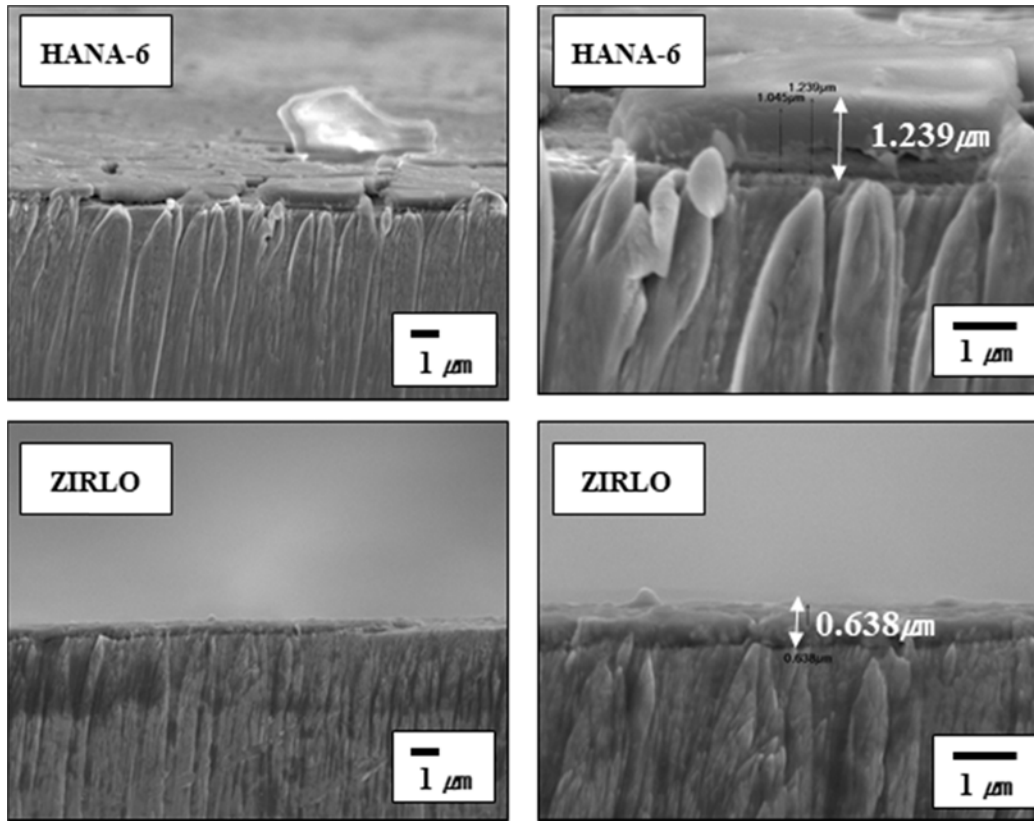


Fig. 9. The SEM analysis of cross section of Zr cladding tube after pickling process.

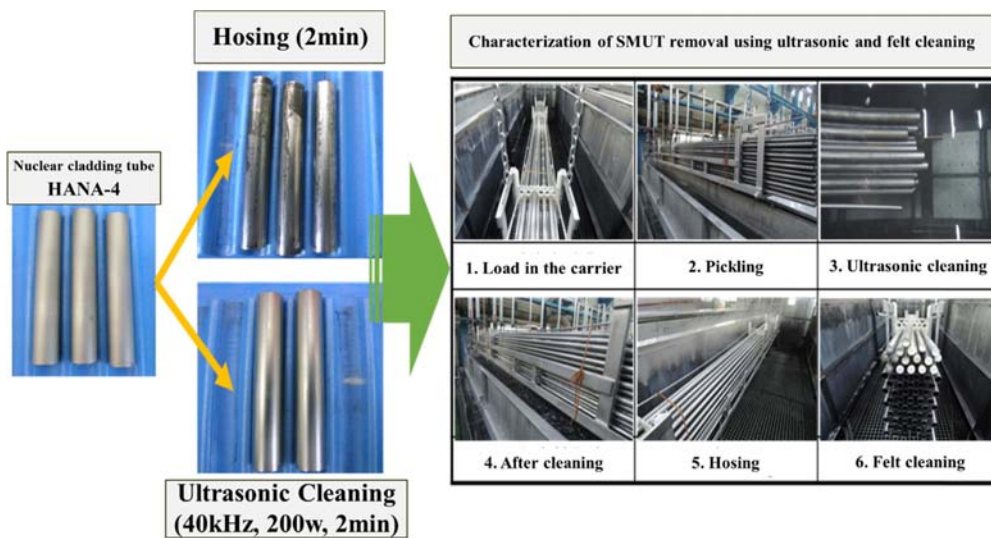


Fig. 10. Diagram of the application of the pickling experiment and the commercialization process using the ultrasonic cleaning method.

퇴성 증대를 위해서는 잔류 smut 제거를 위해 물리·화학적 기법이 필요하다. Nb이 함유된 피복관의 산세 공정 중 표면에 잔류하는 smut의 문제점을 해결하기 위해 산세 용액 내 HNO<sub>3</sub>와 HF의 농도를 높여 잔류한

smut의 제거 방법이 Hlawka와 McLaughlin에 의해 보고된 바 있다.<sup>7,8)</sup> 하지만 상기 방법은 강한 산성 용액을 첨가하기 때문에 잔류 smut를 용해시킬 수 있으나 환경 오염의 우려가 있으며, 처리 비용 또한 증가하여 또 다

른 문제를 야기한다. 본 연구에서는 상대적으로 Nb 함량이 높은 HANA-6를 대상으로 피복관 표면에 피막으로 형성된 잔류 smut 층을 물리적으로 제거하기 위해 Fig. 10과 같이 초음파 세척 기법을 적용하여 잔류 smut의 제거를 확인하였다. 잔류 smut는 산세과정 중에 대부분 용해가 이루어지며, 미반응 형태로 피복관 표면에 존재하는 smut는 산세 처리 이전의 피복관과의 기계적 접촉 강도가 현저히 저하된 상태이다. 따라서, 초음파 세척 공정을 적용할 경우, 산세 용액 내 잔류 smut 층과 피복관은 캐비테이션 효과로 잔류 smut의 제거 속도를 증가시킬 수 있다. 하지만, 산세 과정에서 발생하는 smut는 초음파에 의해 제거되나, 초음파의 진동부와 피복관과의 거리, 피복관 상호간 중첩 현상 등으로 인한 초음파 강도 감소 등으로 완벽한 세정효과에 대한 한계성을 가지고 있다. 특히 튜브 내면에는 smut의 완전 제거가 어렵기 때문에, 잔류 smut 제거 효율을 향상 시키기 위해 피복관의 형상 및 배열에 따른 초음파 세정 효과와 내면에 잔류하고 있는 smut를 완벽 제거하기 위해 펄트 플러그 등을 적용한 연구를 추가적으로 진행 중에 있다.

#### 4. 결 론

본 연구는 핵연료 피복관으로 사용되는 Westinghouse의 ZIRLO와 한전원자력연료(KEPCO-NF) 고유의 HANA 합금을 대상으로 피복관 제조 과정 중 산세 공정에서 형성되는 제 2상 입자인 smut의 특성에 대해 분석 및 관찰하였다. 이와 더불어 산세 후 세척 과정에서 각 피복관의 smut 제거 특성을 분석하여, HANA 합금 피복관의 잔존 smut의 원인을 규명하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

각 피복관의 산세 공정 후 수득된 smut의 SEM/EDS 및 입도를 분석한 결과, 폴리-미소 결정 형태의 입자가 생성되었으며, 피복관 내 Nb 함량이 높은 피복관에서 생성된 표면 생성물 또한 Nb 함량이 높고 입자의 크기도 상대적으로 조대한 경향( $ZIRLO \leq 1 \mu m \leq HANA-4$ )을 보인다.

XRD 분석을 통해 smut의 결정을 관찰한 결과, ZIRLO 합금에 비해 상대적으로 Nb 함량이 높은 HANA 합금의 경우, NbZr 및 NbO<sub>2</sub>이 검출되었지만 ZIRLO 합금의 경우, 대부분 ZrO<sub>2</sub>이 검출 되었으며, 미량 검출되는 NbZr 합금 상의 결정 peak도 비정질의 특성을 보인다.

피복관 내 Nb 함량에 따른 smut의 발생량 및 튜브의 무게 감소량을 분석한 결과,  $ZIRLO > HANA-6 > HANA-4$  합금 피복관의 순으로 발생하였으며, 또한, Nb 함량이 높아짐에 따라 피복관 표면에 smut의 형상이 밀도가 높은 박막 형상으로 생성됨에 따라, 입자들 및 입자와

피복관의 결합력이 높아져 smut의 제거가 용이하지 않은 것으로 판단된다.

#### Acknowledgement

This study was conducted to analyze characteristics of smut which comes from zirconium alloy tube pickling process and establish its reaction mechanism on the purpose of effective removal of smut. We are deeply grateful to all participants for their unstinting support.

#### References

1. S. K. Han, H. H. Nersisyan, Y. J. Lee, J. H. Choi and J. H. Lee, Korean J. Mater. Res., **26**, 681 (2016).
2. H. G. Weidinger, in Proceedings of the Water Reactor Systems 7th International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support, Albena, Bulgaria (2007).
3. D. Feron, Nuclear Corrosion Science and Engineering, p.31, Cambridge, Woodhead Publishing Ltd., England (2012).
4. F. Garzarolli, P. Rudling, Performance Evaluation of New Advanced Zr Alloys for PWRs/VVERs, p.4, ANT International, Sweden (2011).
5. Y. H. Jeong, Manufacturing process optimization of nuclear fuel guide HANA alloys, Ministry of Education and Science Technology, KAERI/RR-3195, (2009) from [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/42/080/42080120.pdf?r=1&r=1](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/080/42080120.pdf?r=1&r=1).
6. C. M. An, C. H. Park, J. W. Kahng, S. K. Han, and J. H. Lee, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **26**, 3 (2017).
7. F. Hlawka and E. M. M. Sutter, Werkstoffe und Korrosion, **42**, 428 (1991).
8. D. F. McLaughlin and V. R. Yochum, US 2009/0165596 A1 (2009).
9. D. Bhattacharjee and D. Mandal, Chem. Technol.: An Indian Journal, **12**, 113 (2017).
10. D. Bhattacharjee, and D. Mandal, in Proceedings of the Indian Institute of Chemical Engineers, (Guwahati, India, December 2015).
11. W. B. Blumenthal, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4759 (1959).
12. D. F. McLaughlin, US7468106B2 (2007).
13. J. B. Qiang, W. Zhang, G. Q. Xie and A. Inoue, J. Mater. Res., **22**, 1093 (2007)
14. A. Roine, HSC Chemistry Version 7.11, Outotec, Research Center, Finland.
15. L. M. Ferris, J. Chem. Eng. Data, **11**, 343 (1966).
16. V. Palmieri, F. Stivanello, S. Y. Stark, (The 10th Workshop on RF Superconductivity, Tsukuba, Japan, 2001) p.408.
17. A. K. De, Inorganic Chemistry and Analysis through Problems and Exercises, p.274, New Age International Private Limited, Delhi (2005).