Sol-gel 공정을 이용한 UO_2 kernel 제조에서 공정변수가 입자특성에 미치는 영향

김연구^{a, b, *}, 정경채^a, 오승철^a, 서동수^b, 조문성^a

^a한국원자력연구원 수소생산원자로기술개발부, ^b충남대학교 공과대학 재료공학과

Effects of Process Parameters on the Powder Characteristics of Uranium Oxide Kernel Prepared by Sol-gel Process

Yeon-Ku Kim^{a, b, *}, Kyung-Chai Jeong^a, Seung-Chul Oh^a,
Dong-Soo Suhr^b and Moon Sung Cho^a

^aHTGR Nuclear Fuel Technology Development Division, KAERI, Daejeon 305-353, Korea

^bDepartment of Material Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received May 13, 2009; Revised June 1, 2009; Accepted June 12, 2009)

Abstract In this study, we investigated the unit process parameters in spherical UO_2 kernel preparation. Nearly perfect spherical UO_3 microspheres were obtained from the 0.6M of U-concentration in the broth solution, and the microstructure of the UO_2 kernel appeared the good results in the calcining, reducing, and sintering processes. For good sphericity, high density, suitable microstructure, and no-crack final UO_2 microspheres, the temperature control range in calcination process was 300~450°C, and the microstructure, the pore structure, and the density of UO_2 kernel could be controlled in this temperature range. Also, the concentration changes of the ageing solution in aging step were not effective factor in the gelation of the liquid droplets, but the temperature change of the ageing solution was very sensitive for the final ADU gel particles.

Keywords : UO_2 Kernel, UO_3 Microsphere, External gelation process

1. 서 론

최근 지구 온난화와 관련하여 세계 각국에서는 이산화탄소 배출량을 줄이는 것을 국가적 과제로 추진하고 있다. 그린 에너지를 위하여 풍력, 조력, 태양 에너지를 이용하는 재생에너지 관련 연구와 더불어 청정에너지로 부각된 수소가스 제조를 위하여 미생물을 이용한 유기물의 분해, 전기분해 및 원자력을 이용하는 등, 다양한 방법을 통한 신 재생에너지 제조에 많은 연구가 진행되고 있으며, 특히 수소가스의 대량생산을 위한 원자력 이용 분야가 큰 각광을 받고 있다. 이러한 세계적인 추세에 맞추어 국내에서도 원자력을 이용한 수소생산 개발을 위하여 2000년

대 초부터 고온가스로(HTGR, High Temperature Gas Reactor)에 대한 연구를 시작하여 실증로 건설을 목표로 연구가 진행 중이며, 국외에서는 미국, 독일, 영국, 일본, 프랑스, 중국 등이 선진기술을 확보하여 시험 단계에 있다[1-4].

원자력 발전으로 구동전력을 생산하기 위해서는 일반적으로 중수로형 원자로(HWR, Heavy Water Reactor)나 경수로형 원자로(PWR, Pressurized Water Reactor)를 이용하며 여기에 사용되는 핵연료는 이산화우라늄(UO_2)을 펠렛 형태로 성형하고 고온에서 소결하여 지르코늄(Zr) 피복관에 장입시켜 사용하고 있다. 그러나 고온가스로에 사용되는 핵연료는 구형의 이산화우라늄 연료핵 입자를 제조한 후 표면에 열분

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-801; E-mail : ykkim@kaeri.re.kr]

해 탄소 및 탄화규소를 이용해서 TRISO(TRi-ISO-tropic) 코팅을 하여 Fission gas를 원천적으로 막을 수 있도록 설계하여 사용함으로써 원자로의 운전 안전성을 크게 높이는 장점을 가지고 있다. 구형의 연료핵 입자를 제조하기 위해서는 중금속의 질산염(용액)을 출발 물질로 하는 습식공정인 졸-겔(sol-gel)법을 이용한다[5]. 핵연료 제조에서 습식공정인 졸-겔 공정을 이용하는 것은 고밀도의 제품을 얻기 쉬우며, 방사성 먼지 축적에 의한 피폭저감과 원격조작의 필요성에 큰 장점을 보이기 때문이다. 졸-겔 공정을 이용한 핵연료 미세구를 제조하기 위해서는 출발 물질인 UNH(Uranyl nitrate hexahydrate) 용액으로부터 혼합용액(broth) 제조공정, 겔화공정, 건조공정, 배소공정, 환원 및 소결공정 등 여러 단계의 단위공정을 이용해야 한다[6]. 현재 연료핵 입자 제조공정에 관한 선진기술을 확보하고 있는 국가들은 자료공개를 기피하는 실정이며, 자체적으로 연료핵 입자제조에 관한 기술을 확보하는 것이 필수적이라고 할 수 있다. 본 연구는 고온가스용 핵연료 입자 제조 공정의 각 단위공정에서 발생하는 주요 실험 변수를 조절하여 최종 UO_2 입자제조에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

그림 1은 이산화우라늄 연료핵 입자를 제조하기 위한 공정을 단계별로 나열한 것이다. 우라늄 혼합용액(Broth) 및 액적제조를 위해, 산화로를 이용하여 UO_2 분말을 500°C 에서 12시간 동안 산화시켜 U_3O_8 분말을 제조한 후, 온도 조절이 가능한 이중밀폐(double jacket) 용기에 장입하고 질산을 첨가하여 6시간 동안 교반하였다. 용해된 우라늄 용액을 여과하여 불순물을 제거하고 적정법으로 우라늄 농도를 분석하였다. 분석된 우라늄 용액을 희석하여 0.5 mol, 0.6 mol, 0.7 mol로 농도를 조절 하였으며, 7 mol- NH_4OH 용액으로 사전 전처리공정(pre-neutralization)을 거친 후, THFA(Tetrahydrofurfuryl alcohol)와 PVA(Polyvinyl alcohol)를 첨가하여 우라늄 혼합용액을 제조하였다. 혼합과정을 반응식으로 나타내면 다음 식 (1)~(2)와 같다.

- Pre-neutralization 과정

Fig. 1. Simplified flow sheet for external gelation process.

- Mixing 과정

제조된 우라늄 혼합용액은 진동 노즐 장치에서 분사되어 일정한 크기의 구형액적으로 형성된다. 암모니아 가스층을 통과한 우라늄 혼합물의 구형액적은 암모니아수 칼럼(column)내에 모여져서 다음 식 (3)과 같은 겔화반응을 일으킨다[7].

상기 반응에서 형성된 구형의 ADU(Ammonium diuranate)액적을 중심 부분까지 암모늄이온을 확산시키기 위하여 액적을 이중 밀폐 용기로 옮기고 숙성 온도(상온, 50°C , 70°C)와 암모니아수의 농도(3 mol~12 mol)를 변화시키면서 1시간동안 숙성 실험을 수행하였으며 입체현미경을 이용하여 단면을 관찰하였다. 숙성공정이 완료된 우라늄 혼합물은 진공 건조 후, 배소로에 장입하여 200°C , 300°C , 450°C , 600°C 에서 배소시켜, 입체현미경과 Pycnometer(Micromeritics, 1300) 및 BET(Bell, mini)를 이용하여 열처리 온도가 미세구의 구형도와 밀도 및 내부

미세조직에 미치는 영향을 조사하였다.

또한, 소결과정에서 분위기그스의 영향을 평가하기 위해 우라늄 혼합물을 공기 중에서 순수 UO_3 로 변환시킨 후, 4% H_2 와 100% H_2 가스를 사용하여 TG-DTA(Setaram, setsys)에서 열처리를 수행하였으며, 주사전자현미경(Philips, LX30)을 사용하여 UO_2 미세구의 조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 우라늄 농도의 영향

그림 2는 우라늄 혼합용액의 우라늄 농도를 0.5 mol, 0.6 mol, 0.7 mol로 하여 제조된 액적이 건조

(a~c)와 배소(d~f) 및 소결공정(g~i)을 통하여 열처리 되었을 때의 중간화합물 입자와 최종 UO_2 미세구에 대한 모양과 크기의 변화를 나타내었다. 액적의 크기는 제조 할 때에 우라늄 혼합용액의 공급유량과 진동 주파수에 따라 달라질 수 있다[8, 9]. pH가 0.5~1.0인 우라늄 용액이 암모니아수에서 겔화가 잘 일어나도록 하기 위해서는 묽은 암모니아수를 첨가하여 우라늄 용액의 pH를 3.0까지 이르도록 하여 주는 사전 중화 과정을 거치고, 이 용액에 첨가제를 섞어 혼합용액을 제조한다. 이 때 우라늄 용액과 첨가제들과의 혼합비가 균일치 못하면 겔화가 일어날 때 부분적으로 침전된 우라늄의 조대한 입자 및 우라늄의 농도 차이로 클러스터를 이루게 된다[10]. 또

Fig. 2. Photographs of spheres produced by external process: (a)~(c): dried ADU spheres, (d)~(f): calcined UO_3 spheres, (g)~(i): sintered UO_2 spheres and (j)~(l): cross-section of UO_2 kernels.

한, 액적이 겔화 반응을 일으킬 때 액적의 구형을 지지해 주는 PVA(polyvinyl alcohol)의 기공구조가 균일하지 못하면 암모늄 이온이 액적 내부로 확산되는 과정에 장애를 받을 것으로 보인다. 즉, 한정된 액적 속에 들어있는 우라늄과 첨가제와의 혼합비가 액적이 겔화될 때 미세구의 내부구조에 영향을 주는 것으로 그림 2의 (g), (h), (i)는 우라늄 농도가 0.5 mol, 0.6 mol, 0.7 mol로 제조된 UO_2 kernel의 외형 사진이며, (j), (k), (l)은 내부단면 사진이다. 우라늄 농도가 0.5 mol인 경우는 대부분의 미세구의 표면에 심한 굴곡과 균열이 발생하였으며 내부 단면은 우라늄이 클러스터를 이루면서 많은 공극을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 0.6 mol의 경우는 구형도 1.03으로 내부 단면이 치밀한 구조를 형성하는 것으로 나타났으며, 0.7 mol의 경우는 0.5 mol 보다 좋은 구형을 가졌으나 내부단면에는 커다란 기공을 가지며 균열을 나타냈다. 또한, 배소공정(그림 2(d), (e), (f))에서는 우라늄 농도 0.5 mol의 경우 부분적으로 표면의 조도가 다르게 나타났으며, 0.7 mol의 경우는

Fig. 3. Sphericity variation of dried ADU spheres.

표면에 굽은 주름이 형성되었음을 볼 수 있다.

그림 3은 우라늄 혼합용액의 우라늄 농도 변화에 따라 얻어진 ADU입자의 구형도를 나타내었다. 본 연구에서의 구형도는 입자 직경의 최대값과 최소값의 비로 결정하였다. 우라늄 농도 0.6 mol의 미세구가 가장 좋은 구형도를 보였으며, 우라늄 농도가 0.6 mol보다 높거나 낮은 경우에는 구형도가 다소 떨어지는 것을 알 수가 있다. 이상과 같이 혼합용액의 조성에서 우라늄 농도와 첨가제와의 혼합비가 UO_2 kernel의 제조에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

3.2. 숙성용액의 영향

암모니아수 칼럼(column)에서 일정시간 정지된 액적은 상온에서는 액적 중심부까지 암모니아의 확산이 불가능하여 숙성 용액인 암모니아수 용액의 온도와 농도를 조절하였다. 그림 4는 암모니아수 칼럼(상온)에서 일정시간 정지시킨 액적 (a)와 숙성조로 옮겨 온도를 50°C(b) 및 70°C(c)에서 숙성과정이 끝난 액적의 시료를 채취하여 겔 입자를 절단하여 관찰한 것이다. 상온에서 정지되었던 액적은, 액적의 외부에 일정한 두께(rim)로 우라늄 화합물의 침전과 PVA 물질의 겔화가 일어난 것을 볼 수 있으나, 중심부까지는 겔화가 일어나지 않고 액상으로 그대로 남아 있었으며, 50°C에서 숙성시킨 액적의 경우는 우라늄 화합물의 침전이 상온에서 보다 더 많이 진행되어, 림(rim)의 두께가 한층 넓어졌음을 알 수 있다. 중심부위까지는 암모니아 이온의 확산이 부분적으로 이루어짐으로 인해 우라늄화합물의 침전보다 PVA 물질이 부분적으로 겔화되어 2중 구조를 나타내고 있음을 관찰할 수 있었다. 한편, 70°C에서 숙성된 액적은 우라늄화합물의 침전과 PVA 물질의 겔화가 충분히 이루어져서 균일한 내부구조(그림 4-c 참조)를

Fig. 4. Change of the internal structure of ADU spheres during aging process: (a) cross-section of sphere stayed in column, (b) cross-section of sphere aged at 50°C and (c) cross-section of sphere aged at 70°C.

이루고 있는 것으로 미루어 볼 때, 숙성용액의 온도를 적절히 조절하는 경우 겔화가 잘 완성되는 온도를 선정 할 수 있었다. 또한, 숙성용액의 농도영향을 파악하기 위해 숙성조의 암모니아수의 온도를 70°C로 하고, 용액의 농도를 3 mol~12 mol까지 변경시켜 가면서 숙성상태를 관찰하였으나, 숙성용액의 농도가 액적의 겔화에 미치는 영향은 뚜렷하게 나타나지 않는 것으로 관찰되어, 숙성용액의 농도에 의한 영향보다는 온도가 중요한 변수로 작용함을 알 수 있었다.

3.3. 열처리 영향

그림 5는 제조된 ADU 겔(gel)을 열처리 했을 때 미세구의 직경이 수축된 결과를 나타낸 것이다. 제조 시 구형을 유지하기 위해서 첨가한 PVA와 액적상태에서 암모늄 이온의 확산을 돕도록 첨가한 THFA 및 부산물로 생성되는 소량의 NH_4NO_3 등이 온도가 올라감에 따라 분해되어 휘발되면서 우리늄 혼합물의 미세구가 300°C까지 매우 빠른 비율로 줄어드는 것을 알 수 있다. 우리늄 혼합물 미세구가 400°C에 이르면 모든 첨가제와 생성된 소량의 부산물이 분해되고 휘발되어 미세구의 크기가 수축되는 비율도 줄어들면서, 450°C가 되면 대부분의 첨가제는 모두 휘발되고 순수한 UO_2 만의 입자를 가진다[11]. 열처리 온도를 450°C이상 600°C까지 상승시키면 입자의 크기가 다시 수축하는 것을 볼 수 있으나, 이것은 상변화(phase transformation)에 의한 수축으로 생각된다. 공기분위기에서 온도를 600°C까지 상승시키면 상변

Fig. 5. Diameter changes of dried spheres under different thermal treatments.

Fig. 6. Density variation of ADU spheres under different thermal treatments.

환이 일어나 UO_3 상과 U_3O_8 상이 혼합되어 나타나므로[11], 균열 없는 UO_2 미세구를 만들기 위해서는 열처리 온도를 450°C이하로 제한 할 필요가 있다.

그림 6은 열처리 조건에 따른 미세구의 밀도 변화를 나타낸 것으로, 온도가 600°C에 이르면 UO_2 의 이론밀도(T.D:10.96 g/cm³) 80%에 이르게 됨을 알 수 있다. 열처리의 온도가 높아지면 미세구의 구형을 지지하는 PVA 등 불순물들이 분해되어 휘발되면서 내부에 존재하는 기공들의 크기와 부피에 영향을 미치고 있음을 비표면적을 통하여 알 수 있는데, 그림 7에 나타난 바와 같이 열처리 온도가 높을수록 비표면적과 기공 크기도 감소되는 것을 알 수 있다. 200°C와 300°C사이에서 비표면적은 크게 감소하지

Fig. 7. Surface area and pore size changes in dried spheres under different thermal treatment conditions.

Fig. 8. N_2 adsorption-desorption isotherms of spheres calcined at different temperatures.

않으나, 평균 기공크기는 현저하게 감소되는 것을 볼 수 있는데 이것은 그림 5에서 미세구의 크기가 수축되는 현상과 비교하면 온도가 높아짐에 따라 미세구의 내부구조가 조밀해 지면서 기공크기만 변해가는 것으로 나타났다. 반면에 300°C와 450°C사이의 비표면적은 줄어드나 평균 기공크기는 변하지 않음을 볼 수 있다. 이것은 그림 6에서 알 수 있듯이, 온도가 상승함에 따라 기공이 소멸되면서 내부구조가 조밀해져 밀도가 크게 증가하였기 때문이다.

그림 8은 열처리 온도에 따른 미세구의 흡탈착 이력곡선을 나타낸 것이다. 열처리 온도에 상관없이 기공크기는 모두 중간세공(mesopore)를 가지고 있는 것으로 나타났고, 건조된 미세구(dried sphere)와 200°C에서 배소시킨 시료에서 나타난 곡선에 대하여 de Boer의 이력곡선으로 보면, type B와 유사하나 정확하게 일치하지 않는 것으로 보인다[12]. 기공의 형태는 실린더 형의 기공과 슬릿(slot) 형의 기공이 혼재하고 있는 것으로, 물에 의한 세척과정과 이소프로판올(isopropanol)의 처리 과정에서 첨가된 PVA가 팽창되어 기공구조가 변한 것으로 생각되며 수화물을 함유한 UO_3 겔 network 모양의 결정 상태로 판단된다. 반면에 300°C와 450°C의 이력곡선은 type C로 분류되며 기공형태는 wedge형으로 판단된다[12]. 그림 7과 8에 나타난 것과 같이 600°C에서는 전체 기공부피도 크게 줄고 기공크기도 작아졌으며 이력곡선은 type C를 유지하고 있고 그림 6에서 살펴 본 바와 같이 밀도가 8.72 g/cm³에 이르는 것으로 나타났다. 이상에서와 같이 열처리 조건에 따라 미세구 내부의

Fig. 9. Comparison of reduction rate for 4% H_2 and pure H_2 atmospheres.

미세구조 특성이 크게 변하는 것을 알 수 있다.

배소공정이 끝난 UO_3 미세구를 고밀도의 UO_2 kernel로 제조하기 위하여 수소가스를 사용하여 환원 분위기에서 소결하였다. 그림 9는 환원분위기 가스의 농도에 대한 영향을 나타낸 TG 그래프이다. UO_3 상이 UO_2 상으로 환원될 때 무게감량은 5.6%이며, U_3O_8 상이 UO_2 상으로 변환될 때 무게감량은 3.8% 정도이므로, 두 조건에서 얻어진 상변환 값은 이론값과 일치함을 알 수 있었다. 그러나 환원속도는 환원이 일어나는 온도가 4% H_2 에서는 450°C에서 시작하여 560°C에서 끝나는데 비해 100% H_2 에서는 350°C에서 시작하여 450°C에 마침으로 100°C나 빠르게 환원이 일어났다. 반응가스 농도에 따라 환원속도가 달라짐으로 저농도 수소가스를 사용할 때는 등온 상태로 유지하여 공정을 조절할 수가 있다.

그림 10은 우라늄 혼합용액의 우라늄 함량이 0.6 mol로 환원분위기에서 소결된 UO_2 kernel의 단면 사진이며, 우라늄 농도 0.5 mol과 0.7 mol은 소결 과정 중에 균열이 발생하여 내부 미세조직을 관찰할 수가 없었다. 0.6 mol로 제조된 미세구의 배소 조건을 200°C, 300°C, 450°C, 600°C로 변경하여 기공의 형성을 관찰하였으나, 600°C에서 배소된 미세구는 우라늄 함량이 0.6 mol일지라도 모두 균열이 발생하여 관찰대상에서 생략하였다. 기공분포를 보면 450°C에서 배소된 미세구(그림 10-c)는 구의 외곽을 중심으로 매우 치밀한 구조를 형성하고 구의 중심부 쪽으로 소량의 기공을 형성하였다. 반면에 300°C에서 배소된 미세구(그림 10-b)는 고른 분포의 기공을 형

Fig. 10. SEM photographs of internal pore structure of sintered UO_2 kernel with calcinations of (a) 200°C, (b) 300°C and (c) 450°C (U-concentration: 0.6M-U/l).

성하고 있었으며, 200°C에서 배소된 미세구는 기공이 거의 없는 UO_2 kernel로 제조되어 높은 밀도(10.92 g/cm^3)를 나타내었다.

그림 11은 각각의 배소온도에 따른 소결밀도를 나타낸 것이다. 고온가스로의 핵연료로 사용하기 위해서는 4~5%정도의 기공율을 가져야 하는데 이것은 원자로에서 핵연료가 조사(irradiation) 될 때 방출되

Fig. 11. Density variation of sintered- UO_2 kernels under different calcination conditions.

는 핵분열 가스를 핵연료 자체가 가지는 기공에서 포집할 수 있기 때문이다. 본 실험에서는 배소온도를 300°C로 조절했을 때 가장 이상적인 기공율과 밀도를 나타냈다. 배소온도에 따라 소결된 미세구의 기공의 분포가 다른 것은 공기분위기에서 배소될 때 미세구 내부의 첨가제들이 분해되어 휘발되는 양이 다르고 잔존하는 불순물(미연소 탄소)이 환원분위기에서 휘발되어 더 많은 개기공(open pore)을 형성하기 때문이다. 그 결과 소결온도가 고온으로 올라 갈수록 미세구 전체의 수축이 일정하게 이루어져 폐기공(closed pore)을 형성하지 않는 것으로 판단된다. 450°C이상에서 배소된 미세구는 구의 외부 쪽에 일정한 두께의 림(rim)이 소결 전에 먼저 배소 과정에서 치밀한 구조로 형성되고 있음을 이전 논문에서 다루었다[11]. 그러므로 그림 10에 나타난 바와 같이 배소 단계부터 림(rim)의 영향으로 내부 기공의 이동이 폐쇄되어 소결과정에서는 잔존하는 기공이 미세구의 내부 중심으로 이동하면서 크기도 커지는 것을 알 수 있다. 한편, 배소 온도를 200°C에서 수행했을 경우 소결밀도가 가장 높은 것으로 나타났다. 이는 배소온도를 300°C와 450°C로 한 경우보다 림의 영향이 적어 구의 표면이 개기공 상태로 소결과정에서 치밀화가 이루어짐에 따라 기공이 소멸되면서 높은 소결밀도를 나타내는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 UO_2 kernel 제조공정의 공정변수가

입자특성에 미치는 영향을 각 단위공정별로 조사하였다. 혼합용액의 우라늄 농도는 0.6 mol-U/l에서 가장 좋은 구형도를 가진 건조된 혼합 UO_3 미세구를 얻었으며, 배소와 환원 및 소결공정에서도 가장 적합한 미세구조를 갖는 UO_2 kernel을 제조 할 수 있었다. 좋은 구형도와 높은 밀도 그리고 알맞은 기공을 가지고 균열 없는 UO_2 kernel을 얻기 위해서는 배소온도를 300°C~450°C 사이에서 공정을 운영하면 TRISO 피복입자 연료핵인 UO_2 kernel의 미세조직과 기공 및 밀도를 함께 조절할 수 있음을 알 수 있었다. 한편, 액적의 겔화를 위한 숙성공정 조건에 있어서 암모니아수의 농도는 액적겔화에 큰 영향을 미치지 못했으나, 숙성용액의 온도에 따라서는 매우 민감한 반응에 의해 액적의 중심부까지 겔화를 완전하게 이루는 최적의 온도조건을 도출 할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국과학재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다(연구과제 관리코드: 2009-0062522).

참고문헌

- [1] J. W. Chang: KAERI/AR-600(2001).
- [2] C. W. Forsberg: Int. J. Hydrogen Energy, **28** (2003) 1073.
- [3] H. D. Ringel and E. Zimmer: Nucl. Tech., **45** (1979) 287.
- [4] P. Naefe and E. Zimmer: Nucl. Tech., **42** (1979) 163.
- [5] G. Brambilla, P. Genontopulos, and O. Neri: Energ. Nucl. (Milan), **17** (1970) 217.
- [6] R. G. Wymer: Sol-gel processes at Oak Ridge National Laboratory Development, IAEA-161 (1974) 129.
- [7] K. Verfondern, H. Nabielek and J. M. Kendall: Nucl. Eng. Tech., **39** (2007) 603.
- [8] P. A. Hass: Ind. Eng. Chem. Res., **31** (1992) 959.
- [9] K. C. Jeong, Y. K. Kim, S. C. Oh, M. S. Cho, Y. W. Lee, and J. H. Jang: J. Kor. Ceram. Soc., **42** (1982) 729.
- [10] P. A. Hass: ORNL/TM 6850 (1979).
- [11] Y. K. Kim, K. C. Jeong, S. C. Oh, D. S. Suhr, and M. S. Cho: J. Kor. Powder Metall. Inst., **16** (2009) 115.
- [12] J. H. De Boer: The Structure and Properties of Prous Materials, Butterworth, London (1958) 68.