

고온가스로용 핵연료 제조에서 열처리 조건이 우라늄산화물 입자 특성에 미치는 영향

김연구^{a,b,*} · 정경채^a · 오승철^a · 서동수^b · 조문성^a
^a한국원자력연구원, ^b충남대학교 공과대학 재료공학과

Effects of Thermal Treatment Conditions on the Powder Characteristics of Uranium Oxide in HTGR Fuel Preparation

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 February 11, 2009; Revised February 27, 2009; Accepted March 18, 2009)

Abstract The effects of thermal treatment conditions on ADU (ammonium diuranate) prepared by SOL-GEL method, so-called GSP (Gel supported precipitation) process, were investigated for UO_2 kernel preparation. In this study, ADU compound particles were calcined to UO_3 particles in air and Ar atmospheres, and these UO_3 particles were reduced and sintered in 4% H_2 /Ar. During the thermal calcining treatment in air, ADU compound was slightly decomposed, and then converted to UO_3 phases at 500°C. At 600°C, the U_3O_8 phase appeared together with UO_3 . After sintering of these particles, the uranium oxide phases were reduced to a stoichiometric UO_2 . As a result of the calcining treatment in Ar, more reduced-form of uranium oxide was observed than that treated in air atmosphere by XRD analysis. The final phases of these particles were estimated as a mixture of U_3O_7 and U_4O_9 .

Keywords : UO_2 kernel, UO_3 microsphere, Uranium compounds

1. 서 론

최근 화석연료 자원의 고갈과 화석연료 사용에서 방출되는 탄산가스로 인한 지구온난화가 심각하게 논의되는 가운데 탄산가스 배출을 줄이고 미래 에너지 수요에 대비하면서 인류의 지속적인 발전에 기여할 수 있는 대중적 지지와 경제성 및 안전성이 획기적으로 향상된 제4세대(GEN-4) 원자력 시스템에 대한 개발 논의가 미국을 중심으로 활발히 진행되고 있다. 이와 더불어 청정 에너지원으로서 수소연료 사용에 대한 관심이 높아지면서 원자력을 이용한 수소 제조 연구가 선진 여러 나라(미국, 독일, 영국, 일본, 중국 등)에서 추진되고 있고, 가장 적합한 원자로 형태로는 고온가스로(HTGR, High Temperature Gas Reactor)가 고려되고 있다[1-4].

고온가스로의 연료는 기존 원자로(중수로, 경수로)에서 사용되는 지르코늄 합금 피복관에 펠렛 형태의 UO_2 핵연료를 넣어 사용하는 대신에, 구형의 UO_2 연료핵입자를 제조한 후, 제조된 UO_2 입자의 표면에 열분해 탄소(PyC: Pyrolytic carbon)와 SiC(Silicon carbide)를 3중 피복한 TRISO 입자로 제조하여[5-8] 이를 원자로의 형태에 따라 pebble 또는 prismatic 형태의 핵연료 집합체로 가공하여 원자로에 장입시킨다. TRISO 피복입자 핵연료의 가장 큰 장점은 1,250°C 이상의 고온에서 운전되는 경우에도 핵분열에서 발생하는 fission gas의 방출을 원천적으로 막을 수 있을 뿐만 아니라, 1차 coolant system의 손실 같은 아주 심각한 사고 조건에서조차도 원자로 안전성을 담보할 수 있다는 것이다.

피복입자핵연료를 제조하기 위해서는 일반적으로

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-8011; E-mail : ykkim@kaeri.re.kr]

습식공정인 sol-gel 원리에 따른 공정을 이용한다[9]. 구형의 UO_2 연료핵 입자를 제조하기 위해서는, 첨가제가 들어간 질산우라늄 수용액을 진동 노즐을 사용해서 구형액적으로 만들고, 이를 암모니아와 반응시켜 겔형태로 만든 다음, 이를 숙성, 세척, 건조 및 열처리하여 이산화우라늄 연료핵입자를 얻게 된다. 여기서 습식공정인 sol-gel 공정을 선택하는 이유는 핵연료 제조과정 중 방사성 핵물질의 비산을 억제하고, 균일한 화학적 조성, 원격에 의한 운영이 가능한 장점을 가지기 때문이다. 현재 원자력 선진 각국에서 고온가스로의 핵연료를 개발한 경험이 있지만, 축적된 기술들을 밝히지 않아 주요한 정보를 찾을 수가 없다. 본 연구에서는 유사 sol-gel 방법이라 일컫는 GSP(Gel supported precipitation)에 의해 만들어진 ADU(Ammonium diuranate) 미세구를 열처리하여 UO_2 kernel로 변환시키는 과정에서, 배소분위기(Ar, Air)에 대한 영향을 조사하였으며, 소결된 UO_2 kernel의 미세구조 및 결정립과 기공크기에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

먼저, 우라늄 계의 미세구(microsphere) 입자를 GSP 기술로 알려진 sol-gel 방법으로 제조하였다. 이 방법의 특성은 원료용액 제조에서 수용성 유기 폴리머를 UNH(Uranyl nitrate hexahydrate) 용액에 첨가하여 만들어진 broth 용액을 진동시스템을 사용하여 구형 액적으로 만들고, 구형액적 안에 들어있는 우라늄 혼합물과 유기 폴리머가 gelation column 내에서 암모니아와 반응하여 겔화되면서 구형을 유지한 채 ADU라는 우라늄화합물로 침전하는 방식을 이용한 것이다. GSP공정에 대한 개략도를 그림 1에 나타냈다. Broth 용액은 UNH 용액에 THFA(Tetrahydrofurfuryl alcohol)와 PVA(Polyvinyl alcohol)를 첨가하여 제조하였으며, 액적형성은 공기 중에서 진동 노즐을 통하여 feed 용액을 공급하도록 하였다. 액적은 최종 형태로 표면을 사전 경화시키는 암모니아 가스층을 통과하기 전 표면장력의 영향으로 공기 중에서 구형으로 만들어진다. 표면이 사전 경화된 구형 액적들은 gelation column 내에 있는 고농도 암모니아용액과 반응한 후 숙성과정을 거치면서 ADU 상태의 우라늄화합물의 침전과 폴리머의 겔화

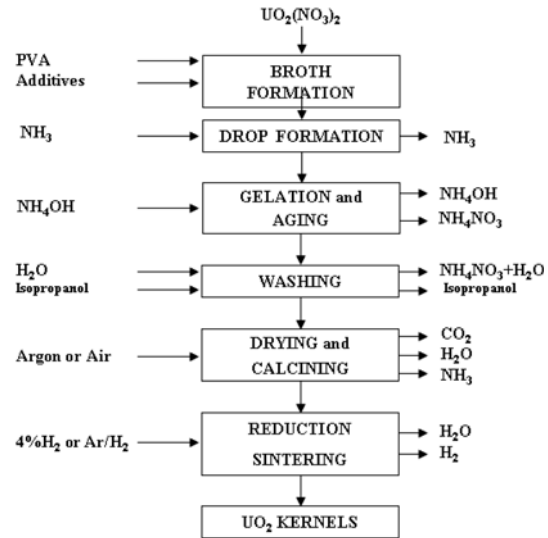
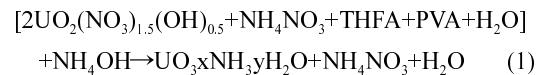


Fig. 1. Block diagram of the GSP process.

가 진행된다. 겔화된 ADU 화합물은 숙성이 완전히 이루어지도록 gelation column에서 충분한 시간동안 유동시킨 후, 고액 분리와 세척 및 건조과정을 거쳐 구형 ADU 입자가 제조된다. 이 과정에서 진행되는 화학반응은 아래의 식 (1)에 나타내었다.



상기 반응에서 ADU 침전중 생성된 ammonium nitrate는 1차로 증류수 또는 묽은 암모니아수로 씻어 제거하고, 잔존하는 ADU구 미세조직에 남아 있는 물을 제거하기 위하여 이소프로필 알콜을 사용하여 최종 세척한다. 두 단계의 세척과정은 매우 중요하여 후속 열처리과정인 ADU구의 열처리 혹은 UO_2 로의 소결과정에서 입자의 파쇄 또는 균열을 막는 역할을 한다. 열처리(drying, calcining, reduction, sintering) 과정은 구형입자 내부에 존재하는 모든 유기물 또는, 질산염 등을 제거하여 치밀한 UO_2 kernel이 되게 한다. 본 연구에서는 이렇게 제조된 구형 ADU 입자를 공기 또는 아르곤 가스(5 ppm O_2)분위기에서 $600^\circ C$ 까지 배소시키면서 배소조건의 영향을 조사하였다. 또한, UO_2 kernel 제조의 각각의 단계에서 시료의 상분석을 위하여 XRD(X-ray Diffractometer, RIGAKU)를 이용하여 조사하였으며, 배소 및 소결과정의 감량은 열중량분석기(Thermogravimetric

Analyzer, Setaram)를 이용하여 측정하였다. 수소분위기에서 1,600°C까지 분당 3°C로 승온시키면서 소결하였고 소결된 미세구의 내부 조직을 관찰하기 위하여 시편을 에폭시 수지로 마운팅한 후 600 #, 800 #, 1200 # SiC로 grinding하였고, 1 μm diamond suspension으로 연마하여 SEM(Scanning Electron Microscopy, Philips)으로 관찰하였으며, 연마된 시편을 묽은 질산으로 에칭하여 미세구조와 기공을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2와 3은 각각 공기 분위기와 아르곤가스 분위기에서 ADU 입자의 배소된 시료와 4%-H₂/Ar분위기에서 1,600°C 까지 소결한 시료의 X-Ray 분석 결과이다. 여기서 관찰된 피크들을 분석하기 위해, JCPDS card에 있는 산화우라늄 화합물에 대한 모든 자료들을 조사하였으며 그 정리된 결과를 표 1에 나타내었다. GSP공정에 의해서 만들어진 ADU 미세구는 수화물 형태인 3UO₃(NH₃)₂·4H₂O로 이루어졌으며, 본 연구에서는 이 화합물의 열처리 특성을 파악하기 위해 TG/DTA를 이용해서 열분해 실험을 수행하였다. 소량의 시료를 채취하여 열처리 실험을 수행한 결과 공기 분위기에서 배소시키면 ADU구는 서서히 열분해 되어 500°C에서 UO₃ 상이 생기고, 600°C에 도달하게 되면 U₃O₈상이 UO₃와 혼합되어 나타났다. 이렇게 열처리된 입자는 환원분위기에서

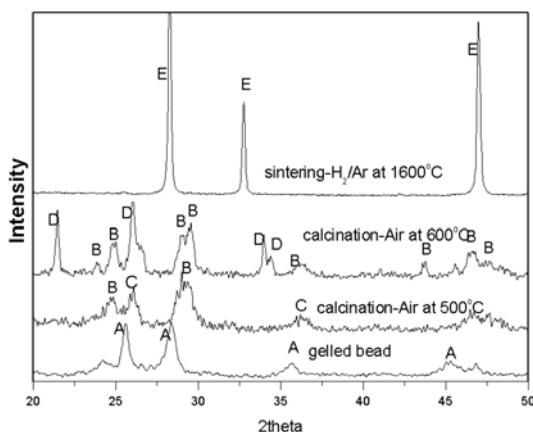


Fig. 2. Evolution of XRD patterns of gelled sphere during the calcining in air atmosphere and sintering in 4%-H₂/Ar atmosphere.

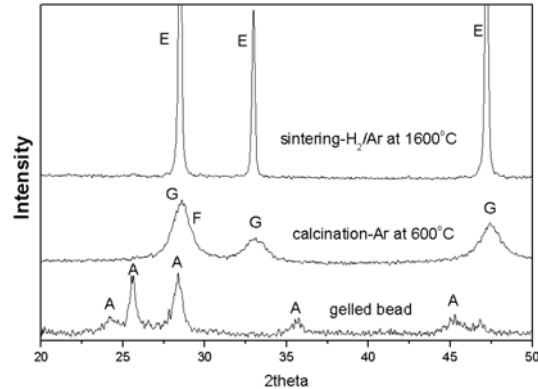


Fig. 3. Evolution of XRD patterns of gelled sphere during the calcining in Ar atmosphere and sintering in 4%-H₂/Ar atmosphere.

Table 1. JCPDS cards of the crystalline uranium oxide compounds

Id	Compound	JCPDS No.
A	Ammonium uranium oxide hydrate -3UO ₃ (NH ₃) ₂ ·4H ₂ O	43-366
B	Uranium oxide-UO ₃	71-2124
C	Uranium oxide-UO _{3,01}	46-0947
D	Uranium oxide-U ₃ O ₈	47-1493
E	Uraninite-UO ₂	41-1422
F	Uranium oxide-U ₃ O ₇	42-1215
G	Uranium oxide-U ₄ O ₉	72-0125

소결이 진행되면서 UO_{2+x} 형태의 산화물이 정수비 UO₂로 환원된다. 한편, 분위기가스의 영향을 알아보기 위해 동일한 시료를 아르곤 가스 분위기에서 배소하였다(그림 3). 아르곤 가스분위기 배소과정에서는 공기 분위기에서 수행된 경우보다 uranium oxide의 환원 형태가 더 많이 일어난 것으로 보이며, 이 화합물의 결정상을 확인하기 위해 XRD로 분석한 결과 U₃O₇과 U₄O₉의 두 상이 함께 존재하였다. 우라늄산화물을 아르곤 분위기에서 배소시킨 후, 이 시료를 소결시킬 경우 carbothermic reduction의 영향으로 UO₂ 혼합물과 uranium nitrides(UN과 UN₂)가 나타날 수도 있는 것으로 보고된 적도 있으나 [10], 본 실험에서의 XRD 분석결과에서는 UN 상이 전혀 형성되지 않음을 확인할 수가 있었다.

그림 4와 5는 상기의 공기분위기와 아르곤가스 분위기에서 각각 배소시킨 입자를 사용해서, 4%-H₂/Ar 환원분위기에서 소결시킨 후 얻어진 UO₂ kernel

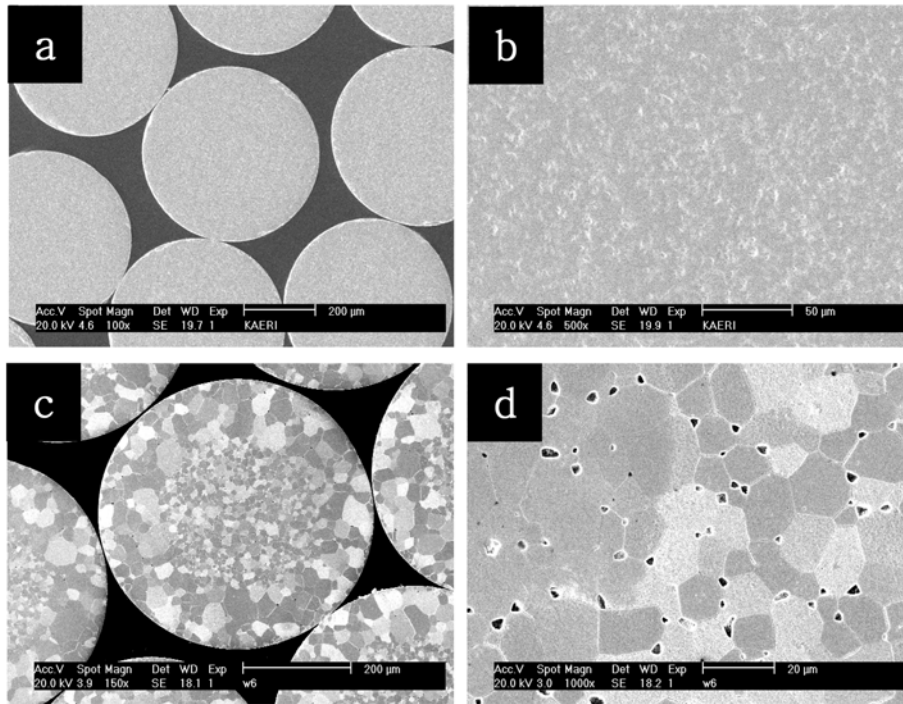


Fig. 4. Cross section of sintered UO_2 kernels after calcination in air: (a) general overview of UO_2 kernel before etching, (b) polished cross-section showing densified microstructure, (c) overall cross section of UO_2 kernel after etching and (d) detail view of cross section UO_2 kernel.

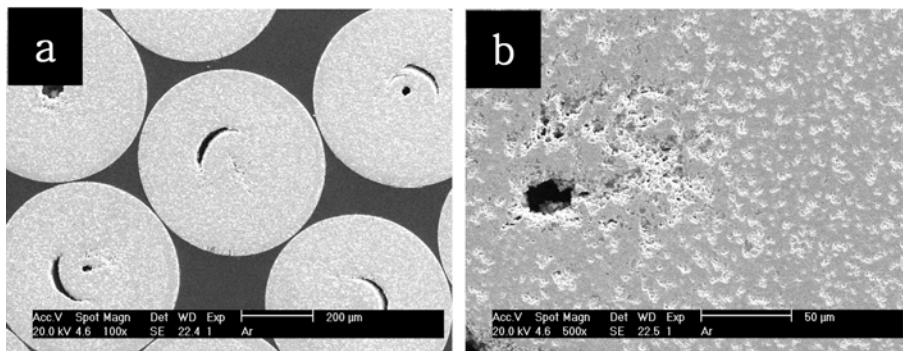


Fig. 5. Cross section of sintered UO_2 kernels after calcination in argon: (a) general overview of UO_2 kernel and (b) porous structure of polished cross-section in UO_2 kernel center part.

의 단면을 SEM으로 관찰한 것이다. 공기 분위기에
서 배소시켜 소결한 UO_2 미세구의 내부구조는 대부
분 폐기공을 형성하고 있으며 3~5 μm 의 기공 크기
와 함께 매우 치밀한 구조를 나타낸다. 또한, 비교적
큰 면적을 나타내는 결정립(crystallite)과 작은 면적
을 가지는 결정립으로 즉, 두 종류 결정립이 입자의
중심부와 바깥부분으로 구분되어 나타나고 있다. 이

와 같이 결정립 크기가 외부 표면 쪽은 30 μm 이
상 크기로 발달 되어 있고 내부 중앙 쪽으로는 10
 μm 이하의 작은 결정립 구조를 나타내는 것은, 일반
적으로 경수로 UO_2 펠렛형 핵연료 소결체의 구조
[11]와는 정반대의 구조를 가지는 것으로, 이것은 분
말 전처리 방법 즉 습식과 건식의 차이에서 오는 영
향이 제일 크다고 생각된다. 일반적으로 경수로형 핵

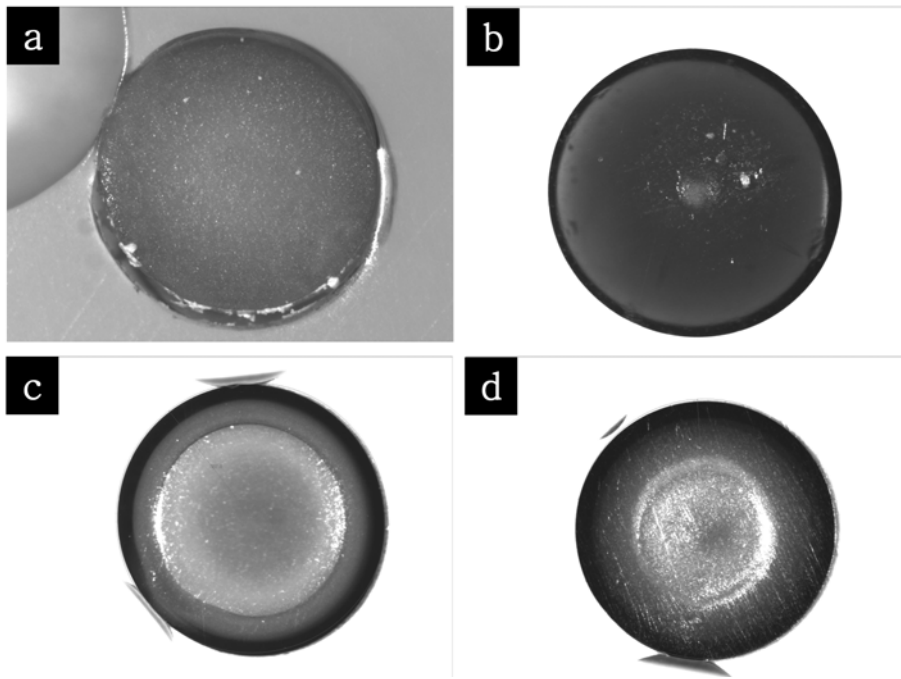


Fig. 6. Optical micrographs of calcined ADU microspheres at each other temperatures: (a) dried ADU sphere, (b) calcined sphere at 300°C, (c) calcined sphere at 450°C and (d) calcined sphere at 600°C.

연료 펠렛의 제조에서는 UO_2 분말을 3 ton으로 압분하여 성형시키는 과정을 거치는 대신에, 본 연구의 고온가스용 핵연료 제조에서는 이 과정을 거치지 않고 습식 sol-gel 방법으로 제조되어 배소될 때 ADU구 내부에 형성되는 미세조직 특성이 입자의 소결과정까지 영향을 미치는 것으로 판단된다. 또한, 배소공정의 미세구조의 단면을 보면 그림 6과 같이 배소 온도에 따라 미세구 외부 표면으로부터 일정한 림(rim)을 가지게 되고 온도가 높아질수록 안쪽으로 림의 폭이 넓어지는 것을 볼 수 있다. 따라서 미세구의 표면 쪽의 치밀화된 결정상들이 환원 분위기에서 소결될 때 중심부보다 빠르게 환원과 소결이 일어나면서 큰 결정립을 형성하고 중앙 쪽의 결정상들이 상대적으로 늦은 성장을 이루는 것으로 판단된다. 결정립과 기공들의 크기 및 분포에 대해서는 소결 조건 즉, 소결분위기 가스의 영향과 소결 온도 및 chemical oxygen potential에 의존하는 경향이 매우 크기 때문에[12], 이에 대한 연구는 좀 더 필요할 것으로 사료된다. 아르곤 가스 분위기에서 배소된 입자를 사용하여 소결된 우라늄 산화물의 XRD 분석에서는 공기분위기에서 배소된 입자와 동일하게

결정성 UO_2 상으로 확인되었으나, 내부 조직은 UO_2 kernel 중심에 매우 큰 기공을 형성하고 외벽에 가까울수록 치밀화된 조직을 나타내었다. 이것은 그림 8에서도 알 수 있듯이 아르곤분위기에서 배소될 때 산소부족으로 첨가제들이 완전히 제거되지 않았을 뿐만 아니라 공기분위기 때 보다 빠른 환원이 진행되면서 영향을 미친 것으로 여겨진다.

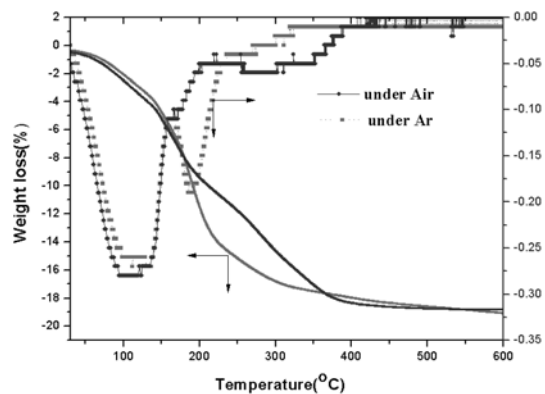


Fig. 7. Weight loss and weight loss rate curves of gelled spheres during calcining stage under air and argon atmospheres.

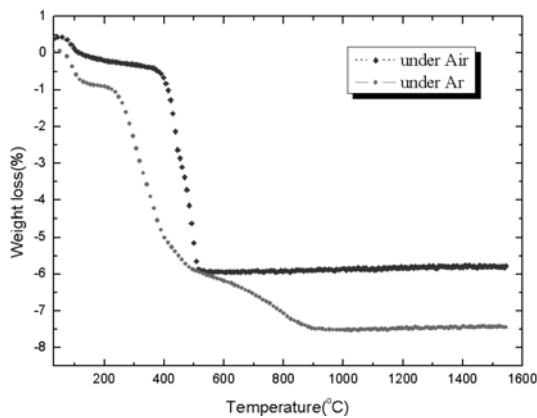


Fig. 8. Weight loss curves of spheres calcined at air and argon atmospheres during sintering stage under 4% H_2/Ar atmosphere.

겔화된 ADU구의 배소 과정 중에 발생하는 열분해에 대한 분위기 가스의 영향을 살펴보기 위해, 아르곤가스 분위기와 공기분위기에서 TG/DTA 열분석을 수행하여 그림 7에 무게 감량과 무게 감량율을 600°C까지 관찰하여 나타내었다. 두 경우에 무게가 줄어드는 감량곡선은 중간과정이 크게 다르게 나타났으며 최종적인 무게감량도 아르곤 분위기에서는 감량이 지속적으로 일어나는 것으로 분석되었다. 공기 분위기에서 일어나는 주요 무게감량 곡선을 분석해 보면 가열온도가 약 400°C, 450°C 이상에 이르게 되면 ADU의 열분해가 사실상 끝나게 되며, 분해속도 곡선 즉, 겔화된 ADU구의 열분해 구간은 100°C, 270°C와 350°C의 3가지 구간으로 판단된다. 반면에 아르곤가스 분위기에서 얻은 무게감량 곡선을 보면 250°C전에 두 단계에 걸쳐 무게감량이 급격하게 약 15% 정도 줄어드는 것을 볼 수 있는데, 무게 감량율 곡선을 보면 더욱 확실히 알 수 있다. 무게 감량에 대한 첫 번째 피크는 약 100°C에서 나타났고, 두 번째로 높은 피크가 180°C에서 나타났다. 250°C 이상에서 나타나는 일정한 감량을 제외한 약한 피크들은 공기분위기의 배소에서 관찰된 것과는 달리 600°C까지 지속적으로 무게감량이 이루어지는 것을 알 수 있었다. 공기분위기 270°C에서 관찰된 무게감량 피크는 상기의 암모니아와 uranyl nitrate의 화학반응식에서 알 수 있는 것처럼 ADU 침전반응 과정 중에 형성된 ammonium nitrate가 빠르게 열분해 되면서 방출되는 것으로 판단된다

[13, 14]. 공기분위기(350°C)에서 관찰된 ADU구의 열분해 과정 중 세 번째 단계는 ADU 침전물을 구형으로 유지하게 하는 유기고분자 물질인 PVA의 열분해 때문에 나타나는 피크로 생각된다[14]. 공기분위기에서 배소시킨 무게감량 곡선에서 나타난 두 번째와 세 번째 열분해 단계는, 아르곤 가스분위기에서는 관찰되지 않았으며, 전체 무게감량 중 80%에 해당하는 감량이 250°C 이전에 일어난 것을 보면, 아르곤 가스분위기에서의 경우 유기 고분자물질(PVA)과 반응생성물인 ammonium nitrate가 열분해 되는 온도보다 낮은 온도에서 ADU 화합물의 UO_x phase로의 환원반응이 일어난 것으로 추정할 수 있다. 따라서, 전체적인 무게감량을 분석해 보면 먼저, 중간 배소과정에서 공기분위기와 아르곤 가스 분위기의 무게 감량에 대한 차이가 크고 아르곤 가스 분위기에서는 600°C에서도 지속적인 감량을 나타내고 있다. 상기에서 언급한 결과들을 종합해 볼 때 아르곤 가스분위기에서 배소시키는 경우 공기분위기에서 배소시키는 것 보다 적은 O/U ratio를 가진 uranium oxide phase로 환원이 먼저 이루어지며, 분위기 가스 중 산소의 양이 유기 고분자물질과 ammonium nitrate의 완전한 연소를 위해서는 불충분했던 것으로 볼 수가 있다.

그림 8은 4% H_2/Ar 분위기에서 소결하는 동안 UO_3 입자의 감량율을 나타낸 것이다. 공기분위기에서 배소된 시료의 경우, 초기 100°C까지의 감량은 매우 큰 비표면적($20 \text{ m}^2/\text{g}$)을 가지는 UO_3 입자 중에 흡착되어 있던 수분이 제거되는 무게감량으로 보이며, 400~500°C 사이에서 나타나는 급격한 무게감량은 전체 무게감량의 약 5%를 차지하는데, UO_3 가 UO_2 (5.6%)로 그리고 U_3O_8 이 UO_2 (3.8%)로 환원되는 값에 상응하는 이론적 감량율 사이에 있음을 알 수 있다. 이것은 공기 중에서 배소시킨 UO_3 입자의 소결에 대한 XRD 결과와 잘 일치하고 있으며 또한, 500°C 이상에서 나타나는 무게감량 형태는 열분석기의 시료 용기에 대한 부력효과(buoyancy effect)를 고려하면 UO_2 소결을 수행할 때 나타나는 전형적인 현상으로 사료된다. 반면에 아르곤 가스분위기에서 배소된 UO_3 시료의 TGA 곡선은 전체적으로 공기분위기에서 배소된 TG 곡선과는 다른 형태를 나타낸다. 그림 8의 아르곤에서 배소된 시료의 TG 곡선을 보면 먼저 200°C부터 450°C까지 빠른 무게감량은

관찰할 수 있으며, 450-900°C 사이에서는 약간 천천히 무게가 감량되다가 1000°C 이후에는 정지되는 현상을 관찰할 수 있다. 따라서, 분위기가스의 변화가 UO_2 소결에 영향을 미치고 있음을 간접적으로 확인할 수 있으며, 소결된 UO_2 kernel에 대한 XRD 결과들을 살펴볼 때 아르곤 가스분위기에서 배소될 때 배소와 환원반응이 동시에 병행되면서 산소 부족으로 불완전하게 연소된 유기고분자 물질과 미반응 물질이 좀 더 높은 온도에서 추가적인 열분해 반응이 진행되어 나타나는 것으로 예측된다. 그러므로 아르곤 가스분위기에서 배소시켜 소결된 UO_2 kernel의 다공성 구조의 원인은 4%-Ar/ H_2 분위기에서 소결시키는 중에 치밀화를 방해하는 미반응의 잔유물이 주원인 것으로 예측하고 있으나, 이를 확인하기 위해서는 배소, 환원, 소결에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

4. 결 론

고온가스로용 핵연료 제조공정에서 열처리가 UO_2 kernel 제조에 미치는 영향에 대하여 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

고온가스로용 핵연료 제조공정에서 만들어지는 중간생성물인 ADU(Ammonium diuranate)가 UO_2 kernel로 만들어지기까지의 과정에서 배소공정을 통한 유기물(PVA, THFA) 또는 반응생성물로 생기는 ammonium nitrate와 by-products의 제거가 최종적인 UO_2 소결에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. ADU의 열처리 실험결과 공기분위기의 배소공정에서는 UO_3 상이 500°C에서 생기고, 600°C에서 U_3O_8 상이 UO_3 과 혼합되어 나타나며 소결 후 우라늄 산화물은 정수비 $UO_{2.0}$ 으로 환원되었다. 소결된 UO_2 kernel의 내부구조는 UO_2 kernel의 표면 쪽의 결정립들이 크게 발달하는 것으로 나타났고, 중심부에 가까워질수록 기공들과 작은 결정립들이 형성되었다. 아르곤 가스분위기의 배소공정에서는 공기 분위기에서 전처리로 얻은 것 보다 uranium oxide의 환원 형태가 더 많은 것으로 XRD에서 확인 되었으며, U_3O_8 과 U_4O_9 의 두 상이 형성되었다. 내부구조는

낮은 산소량으로 인한 불완전한 배소가 후속공정인 소결에 영향을 주어 UO_2 입자의 중심부에 기공이 많이 형성되는 것으로 나타났다. 고온가스로 핵연료 제조공정에서 배소와 소결공정에 대한 열처리 특성을 파악함으로써 UO_2 입자의 미세구조를 조절할 수 있는 가능성을 알게 되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

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] K. Minato, T. Ogawa, K. Fukuda, H. Sekino, Y. Nozawa and I. Takahashi: J. Nucl. Mater., **224** (1995) 86.
- [6] T. Ogawa, K. Ikawa and K. Iwamoto: J. Nucl. Mater., **97** (1981) 104.
- [7] P. Wagner, L. A. Wahman, R. W. White, C. M. Hollabaugh and R. D. Reiswig: J. Nucl. Mater., **62** (1976) 221.
- [8] T. Ogawa and K. Ikawa: J. Nucl. Mater., **107** (1982) 337.
- [9] G. Brambilla, P. Genontopulos, and O. Neri: Energ. Nucl. (Milan), **17** (1970) 217.
- [10] Francois Charollais, Anne Duhart, Patrice Felines, Pierre Guillermier, and Christophe Perrais: Ceramic Transactions, **168** (2005) 109.
- [11] K. W. Song, K. W. Kang, K. S. Kim and Y. H. Jung: J. Kor. Nucl. Soc., **26** (1994) 484.
- [12] J. Williams, E. Barnes, R. Scott and A. Hall: J. Nucl. Mater., **1** (1959) 28.
- [13] C. Garrigou: "Etude de la Precipitation Ammoniacale du Diuranate d'Ammonium", These Universite Aix-Marseille III, (1995).
- [14] Weimin and W. Xuejun: Atomic Energy Science and Technology, **24** (1990) 10.