

## A Basic Study on Spherical $UO_2$ Kernel Preparation Using the Sol-Gel Method

Yeon Ku Kim, Kyung Chai Jeong,<sup>†</sup> Seung Chul Oh, Moon Sung Cho, Sang Ho Na,  
Young Woo Lee, and Jong Wha Chang

Nuclear Hydrogen Production Technology Development Team, KAERI  
(Received July 4, 2005; Accepted July 21, 2005)

### Sol-Gel법을 이용한 구형 $UO_2$ Kernel 제조에 관한 기초연구

김연구 · 정경채<sup>†</sup> · 오승철 · 조문성 · 나상호 · 이영우 · 장종화

한국원자력연구소 수소생산기술개발팀  
(2005년 7월 4일 접수; 2005년 7월 21일 승인)

#### ABSTRACT

HTGR (High Temperature Gas-Cooled Reactor) is highlighted to next generation power plant for producing the clean hydrogen gas. In this study, the spherical  $UO_2$  kernel via  $UO_3$  gel particles was prepared by the sol-gel process. Raw material of slightly Acid Deficient Uranyl Nitrate (ADUN) solution, which has pH = 1.10 and  $[NO_3]/[U]$  mole ratio = 1.93, was obtained from dissolution of  $U_3O_8$  powder with conc.- $HNO_3$ . The surface of these spherical  $UO_3$  gel particles, which was prepared from the broth solution, consisted of 1 M-uranium, 1 M-HMTA, and urea, were covered with the fine crystallite aggregates, and these particles were so hard that crushed well. But the other  $UO_3$  gel particles prepared with the broth solution, consisted of 2 M-uranium, 2 M-HMTA, and urea, have soft surface characteristics and an amorphous phase. This type of  $UO_3$  gel particles is some chance of doing possibility of high density from the compaction. The amorphous  $UO_3$  gel particles was converted to  $U_3O_8$  and then  $UO_2$  by calcination at  $600^\circ C$  in 4% -  $H_2 + N_2$  atmosphere.

**Key words :**  $UO_2$  kernel, Sol-Gel, Sphere

#### 1. 서 론

최근에 미래 에너지 수요에 대비하고 인류의 지속적인 발전에 기여할 수 있는 에너지원의 개발이 꾸준히 진행되고 있다. 인류의 생활수준의 향상에 따른 에너지 소요는 점점 증가하여, 우리나라의 경우 연간 에너지 수입액은 2001년 기준 336억불로 총수입액 1,411억불의 23.8%를 차지하고 있으며,<sup>1)</sup> 사용에너지의 97%를 외국에서 수입하고 있는 실정이다. 또한 기존 화석연료인 석탄이나 석유의 경우 대량사용에 따른 온실가스 방출로 지구기후 변화, 장애에 가격급등 예상, 정치적 불안정한 지역에 편재되어 있는 석유에너지의 의존율을 낮추어야만 안정적 경제성장을 기대할 수 있다.

자원 빈국인 우리나라의 경우 원자력에 의한 전력생산이 40% 이상을 차지하고 있으며, 최근 원자력의 대중적인 지지와 경제성 및 안전성을 목표로 제4세대 원자력 시스템 개발이 미국, 일본, 프랑스, 영국, 한국 등 원자력 선진국을 중심으로 활발히 진행되고 있다.<sup>2)</sup> 이와 맞물려 미

래 청정에너지원으로 수소연료 사용에 대한 관심이 높아져, 원자력을 이용한 수소생산에 대한 타당성 연구가 진행되고 있으며, 이를 위한 고온가스열(HTGR, High Temperature Gas Reactor)에 대한 관심이 증대되고 있다.

본 연구에서는 고온가스열에서 사용되는 핵연료를 제조하기 위한 기초연구로, 핵연료 원료물질 제조를 위한 우라늄 산화물(Uranium Oxide)의 용해, 용해된 UN[Uranyl Nitrate,  $UO_2(NO_3)_2$ ]용액을 이용한 broth 용액의 제조, broth 용액을 이용한 액적제조 및 gelation 공정을 통한  $UO_2$  kernel 제조에 대한 가능성을 실험을 통해 확인하고자 하였다.

#### 2. 이론적 배경 및 Broth 용액 제조

고온가스열에 사용되는 핵연료는 Fig. 1에서 보는 것과 같은 연료핵 물질을 다중 피복하여 TRISO (TRISotropic)라는 연료를 만들고 이를 ball (혹은 pebble) 형태, multi-hole block 형태, 혹은 pin-in block 형태의 집합체로 제조하여 로심에 장전하게 된다.<sup>3,4)</sup> 이 3형태로 제조되는 핵연료 집합체는 초기 제조된 구형의  $UO_2$  연료핵입자를 3중으로 피복하여 이를 pebble이나 block 형태로 재조립하는 방식을 사용한다. 구형  $UO_2$  연료핵 입자의 제조에 대한

<sup>†</sup>Corresponding author : Kyung Chai Jeong  
E-mail : kejeong@kaeri.re.kr  
Tel : +82-42-868-8014 Fax : +82-42-868-2702

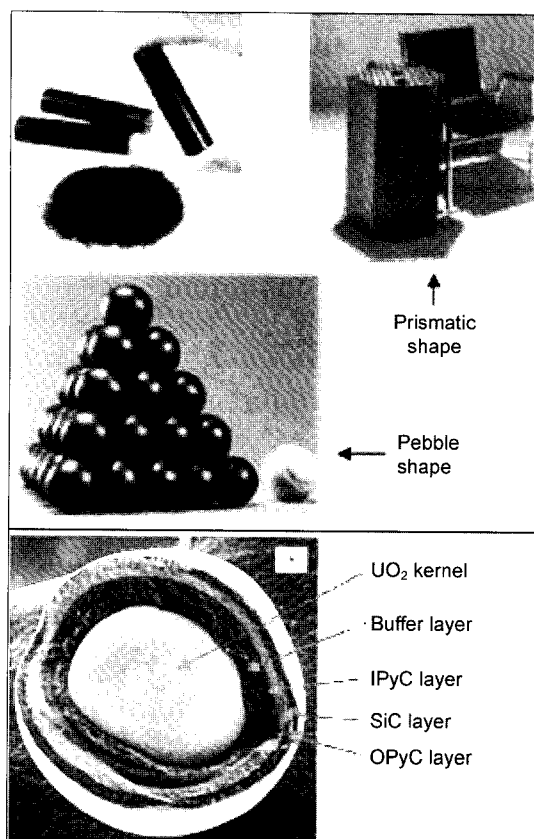


Fig. 1. TRISO coated particle and fuel shapes.

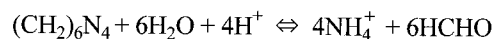
기술은 1970년대 중반 미국의 ORNL(Oak Ridge National Laboratory)에서 water extraction 방법을 이용해서 sol 입자를 제조한 후, 물 추출공정을 통해 ~300 μm 구형입자를 제조하는 공정을 개발한 것을 필두로,<sup>5)</sup> 이탈리아에서 개발된 External chemical gelation 공정<sup>6,7)</sup>과 네덜란드에서 개발된 Internal chemical gelation 공정<sup>8,9)</sup>이 대표적이다.

구형 연료핵입자의 제조는 크게 3단계로 구성되는데,

- sol 혹은 broth 용액 제조
  - sol이나 broth 용액의 액적을 통한 gelation
  - 건조와 소결
- 단계로 나눌 수 있다.

Gelation 방법은 크게 두 가지로 구분할 수 있는데, sol에서 수분을 추출함으로써 gel화시키는 방법과, sol로 제조되지 않은 상태의 broth 용액에서 ammonia를 반응시켜 gel화시키는 방법으로 나뉘며, 핵연료 제조를 위한 gelation 방법으로 현재는 broth 용액을 출발물질로 하는 sol-gel 공정이 주종을 이루고 있다. Ammonia를 이용해서 gelation을 시키는 방법은 우라늄 원료 용액(Uranyl Nitrate, UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액)에 Urea와 같은 complexing agent, PVA (Poly Vinyl Alcohol), THFA(Tetra Hydro Furfuryl Alcohol)와 같은 구형 제조를 위한 보조제를 첨가한 broth 용액을 미세노즐에 통과시켜 구형 액적을 만든 후, 이 액적이

ammonia가스와 암모니아 용액을 통과하면서 화학반응하여 UO<sub>3</sub> 형태의 우라늄 산화물이 침전되는데, 이처럼 외부적으로 NH<sub>3</sub>를 도입하여 gelation시키는 external 방법과, 상기 UN 용액에 0°C 이하로 urea와 HMTA(Hexa-Methylen Tetra-Amine)를 넣은 broth 용액을 미세노즐에 통과시켜 구형 액적을 만들고, 이를 고온으로 유지된 열매체에 통과시키면, 산 용액상태에 있던 HMTA가



와 같은 분해반응에 의해 생성된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 UN과 반응하여 우라늄 침전물을 생성시키는 internal 방법이 있다.

즉, external과 internal의 차이점은 UN 용액의 우라닐 이온과 반응하는 암모니아를 원료용액 자체에서 공급하는가, 아니면 외부에서 공급하느냐에 따라 구분되는 것으로, UO<sub>2</sub> kernel 입자의 제조공정을 간단히 Fig. 2에 나타내었으며, 본 연구에서는 internal 방법을 사용해서 kernel 입자를 제조하였다.

한편, 원하는 크기의 구형 액적 및 UO<sub>3</sub> gel 입자를 제조하기 위해서는 출발물질로 사용하는 broth 용액의 물성이 최종 UO<sub>2</sub> kernel 특성에 미치는 영향이 매우 크다는 것이 Collins등에 의해 밝혀졌다.<sup>10)</sup> 본 연구에서 사용된 우라늄 용액의 경우에도 UN 용액을 원료로 한 broth 용액이 사용되는데, 이 UN 용액은 yellow cake(U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)이라는 우라늄 산화물을 질산에 용해시켜 제조한다. Alfredson 등의 보고에 의하면<sup>11)</sup> 우라늄 산화물이 질산에 용해되는 과정은 발열반응으로 용해시 온도가 상승하지 않도록 주의할 필요로 하며,

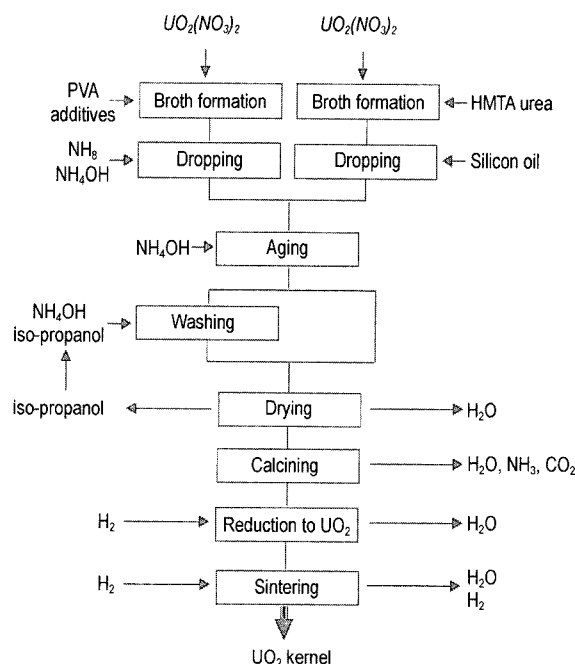
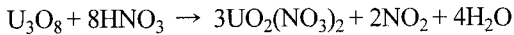


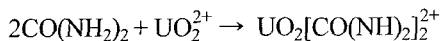
Fig. 2. Internal and External gelation processes.



반응에 의해 제조된 UN 용액의  $[\text{NO}_3^-]/[\text{U}]$  mole ratio가 1.6~1.7인 용액으로 유지하는 것이, 최종 broth 용액에 공존하는 HMTA의 분해반응에 의해 생성되는 암모니아와 반응하기 쉽기 때문에 좋은 특성을 나타낸다.

한편, 본 연구에서는 우라늄 산화물과 질산의 물질수지로부터 계산된 량보다 과량의 우라늄 산화물을 질산에 용해시켜 만들어진 ADUN(Acid Deficient Uranyl Nitrate) 용액을 원료물질로 사용했는데, 계산된 이론량보다 더 많이 용해가 가능한 것은 상기 용해반응에서 발생하는  $\text{NO}_2$ 가 용해반응을 촉진시키는 자체적 촉매역할을 하기 때문이다.

상기에서 제조된  $[\text{NO}_3^-]/[\text{U}]$  mole ratio = 1.6~1.7인 ADUN 용액에 complexing agent로 urea를 첨가한다. 일반적으로 urea는 수용액상에서  $\text{NH}_3$ 와  $\text{CO}_2$ 를 발생시키는 것으로 알려져 있으며, 산성 용액상에서



와 같은 화학반응에 의해 원료용액중의 우라늄 이온을 착염형태로 만들면서,<sup>12)</sup> 안정한 상태를 유지시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있으며, 온도가 상승하게 되면 broth 용액에 같이 용해되어 있는 HMTA의 분해속도를 증가시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

### 3. 실험 및 분석

본 연구에서는  $\text{UO}_2$  분말을  $500^\circ\text{C}$  이상의 air 분위기에서 24시간 산화시켜 만들어진  $\text{U}_3\text{O}_8$  분말을 8 M의 질산에 과량으로 용해시켜 ADUN용액을 제조해서 사용하였다. 보고에 의하면<sup>13)</sup> 우라늄 산화물 분말의 용해는  $\text{UO}_3$  형태의 산화물을 용해시키는 것이 ADUN으로의 제조가 용이한 것으로 보고하고 있으나,  $\text{UO}_3$ 의 경우  $\text{UO}_2$ 로부터 변환에 어려움이 있을 뿐만 아니라, 안정한 상태로 유지하기 어렵기 때문에 안정한 화합물로 알려진  $\text{U}_3\text{O}_8$  분말로 변환하여 사용하였다.

제조된 ADUN 용액의 경우 우라늄농도는 ICP(JobinYvon Ultima 2C)로,  $\text{NO}_3^-$ 의 농도는 양이온 교환 후 NaOH로 적정하는 방법으로 분석하였으며 우라늄은 230 g-U/L,  $\text{NO}_3^-$ 는 116 g- $\text{NO}_3^-$ /L를 나타내었다. 한편 ADUN에 들어가는 첨가제로 urea와 HMTA를 각각 1 M과 2 M 수용액으로 만들어  $-5^\circ\text{C}$ 로 유지되어 있는 ADUN 용액에 첨가하여 혼합한 후 broth 용액으로 사용하였다.

Broth 용액을 이용한  $\text{UO}_2$  kernel 입자 제조를 위해 Fig. 3에 보는 것과 같은 실험 장치를 구성하였다. 제조된 broth 용액을 feeding 용기로 인입하고 냉매를 이용해서  $-5^\circ\text{C}$ 로 유지한다. Broth feeding 용기에는 벨브가 장착

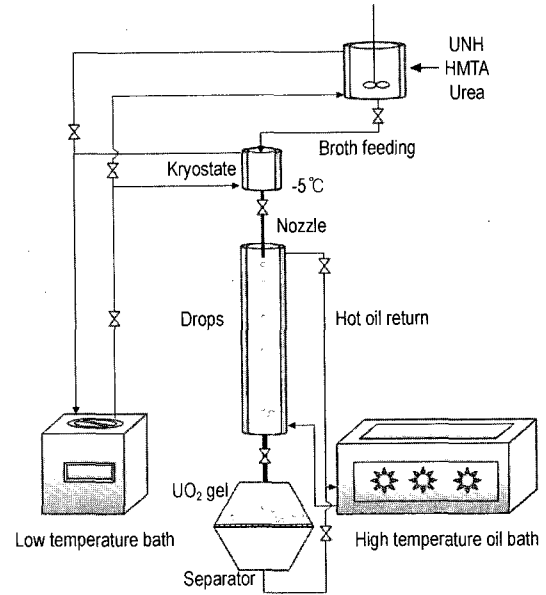


Fig. 3. Experimental apparatus for  $\text{UO}_2$  gel particle preparation.

된 미세한 nozzle이 연결되어 있으며, 그 밑에 1 m 길이의 silicon oil column에 온도를  $90^\circ\text{C}$ 로 유지시켜, 상기 nozzle에서 떨어지는 broth 용액의 액적을 침강시킨다. Broth 용액의 액적 크기는 feeding 용기에 인입되는 Ar 가스의 압력에 의해 결정되지만, 본 연구에서는 구형  $\text{UO}_2$  kernel 입자의 제조 가능성에 대한 초기연구이기 때문에 입자 크기는 조절하지 않았다.

제조된  $\text{UO}_3$  kernel의 입자모양은 SEM(JEOL 840A)을 이용해서 관찰하였고, 제조된  $\text{UO}_3$  gel 입자를 열처리하여 TG/DTA(Setaram)와 XRD(Rigaku)를 이용해서 상변화를 관찰하여, 본 실험에서 제조된 입자의 물성을 파악하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. 제조된 ADUN의 특성

Sol-gel 공정을 이용해서 구형  $\text{UO}_2$  kernel 입자를 제조하는 과정에서, 초기 broth 용액의 출발물질인 UN 용액을 ADUN 상태로 제조하는 이유는, broth 용액의 액적인 고온으로 유지된 silicon oil에 들어가서 온도가 상승되면 액적 속에 혼합되어 있던 HMTA가 급격히 분해되면서 방출하는  $\text{NH}_3$ 가 ADUN과 반응해서



$\text{UO}_3$ 에 암모니아와 결정수가 붙어있는 ADU(Ammonium Di-Uranate) 형태로 침전이 발생하게 되는데,<sup>14)</sup>  $[\text{NO}_3^-]/[\text{U}]$ 의 비율이 화학양론적으로 acid deficient한 상태를 유지함으로써 짧은 시간에 침전반응이 쉽게 일어나기 때문으로 생각된다.

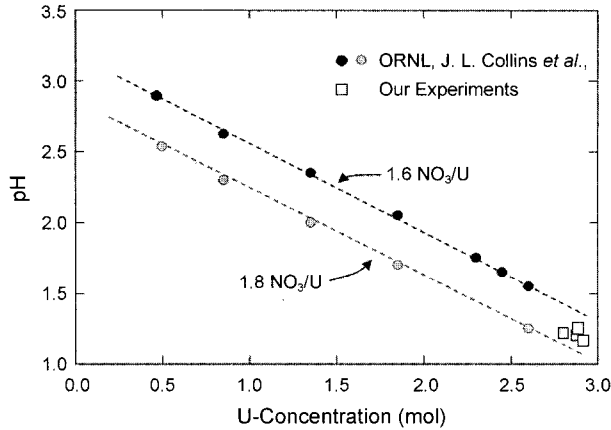


Fig. 4. pH profiles of ADUN solution from dissolution of  $U_3O_8$ .

일반적으로 최종 broth 용액의 우라늄 농도는 1.0~1.5 M 을 유지하는 것이 좋은 것으로 알려져 있으며, 본 연구에서는 구형입자의 제조 가능성에 초점을 맞춰, 초기 ADUN 용액의 우라늄 농도를 약 1.0 M 정도로 제조하였다.

한편, 과량의  $U_3O_8$ 을 질산에 용해시키는 과정은  $NO_x$  가스를 발생시키는 발열반응이기 때문에 온도조절이 중요하다. 온도가 높으면 용해속도는 빠르지만 많은 양의  $U_3O_8$ 을 용해시키기 어렵고, 온도가 너무 낮으면 용해속도가 늦어 불리하다. 본 연구의 경우  $50^\circ C$ 를 유지한 상태에서 용해시켰으며, 보고에 의하면<sup>13)</sup> 온도가 높은 경우 용해되자마자 결정으로 침전되어 원하는 용액을 얻을 수 없다.

Fig. 4에 제조된 ADUN 용액의 pH를 측정해서 간단히 나타내었다. ADUN 용액의 pH는  $[NO_3]/[U]$ 의 mole ratio에 따라 변화되며, mole ratio가 낮은 경우 상대적으로 높은 pH 값을 나타낸다. 본 연구의 경우 우라늄 농도측정 값으로부터 예상할 수 있는 ADUN 용액에서의 pH 값은 2.4 부근을 나타내야 하지만, 제조된 UN 용액의 pH는 1.1 부근을 나타내었다. pH 1.1 부근의 값은 Fig. 4에서 보면 우라늄의 농도가 3.0 M 부근에 있는 용액이 나타내는 값으로, 1.0 M의 우라늄 농도임에도 불구하고 이러한 결과가 나타난 것은, 우라늄산화물 용해시 진한 질산을 직접 사용한 결과인 것으로 보이며, 이때 발생하는  $NO_x$  가스의 영향과 장시간 용해를 수행하는 과정에서 미세하나마 acid deficient한 ADUN 용액이 제조된 것으로 추측된다. 실제 상기 2.1의 우라늄과  $NO_3$ 의 분석결과를 토대로  $[NO_3]/[U]$ 의 mole ratio는 1.93으로 계산되어 최적 범위의 용액으로 제조되지 못함을 알 수 있었다.

#### 4.2. $UO_3$ Gel 입자의 모양

우라늄 농도 1.0 M의 용액에 1 M-Urea와 1 M-HMTA를 첨가하여 제조된 broth 용액을 이용하여  $UO_3$  gel 입자를

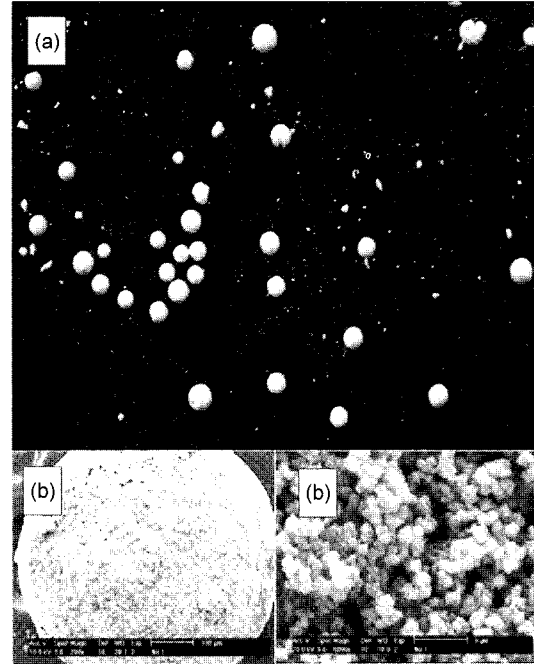


Fig. 5.  $UO_2$  gel particles prepared with 1 M-U, 1 M-HMTA mixed with Urea, (a) : before drying, (b) : after drying, and (c) : crystallite.

제조하였으며, 제조된 gel 입자를 후속 처리공정을 거쳐 고-액 분리 후 상온에서 건조하였다. Fig. 5(a) 입자는 건조하기 전에 시료를 채취하여 SEM으로 촬영된 입자의 모양을 나타낸 것이다. 구형으로 제조되었으나 제조된 gel 입자의 표면이 너무 hard하여 부서지는 것을 알 수 있었다. 이는 상기 3.1에서 설명한 것처럼 ADUN 용액 제조시  $[NO_3]/[U]$ 의 mole ratio를 적절한 범위로 맞추지 못한 것이 주원인으로 생각되며, broth 용액 제조시 첨가되는 urea의 첨가량과 urea 첨가 후 uranyl 이온과 urea 분해생성물과의 반응에 의한 complexing이 충분히 일어나지 못한 결과로 사료된다.

Fig. 5(b) 및 (c)는 (a) 입자를 공기중에서 건조한 후 시료를 채취하여 SEM으로 표면을 200배와 5000배로 확대한 사진으로, gel 입자를 구성하고 있는 crystallite들이 하소과정을 거치기도 전에 이미 결정화 과정을 거쳐 결정성 입자 형태로 나타난 것으로 보이며, 이럴 경우 하소 및 소결과정을 거치는 동안 dense한  $UO_2$  kernel 입자를 얻을 수 없다.

한편 상기 ADUN 용액에 2 M-Urea와 2 M-HMTA를 혼합한 후 broth 용액을 만들고 이를 액적으로 만들어 silicon oil column을 통과시켜  $UO_3$  gel 입자를 제조한 후 SEM으로 촬영하여 Fig. 6(a), (b), (c)에 나타내었다. Fig. 6(a)는 gel 입자를 건조하기 전 시료의 모습으로, 구형으로 거의 동일한 크기의 gel 입자들이 만들어진 것을 알 수 있으며, 정상적인 hardness를 갖지는 못했지만 표면이 soft한 것을

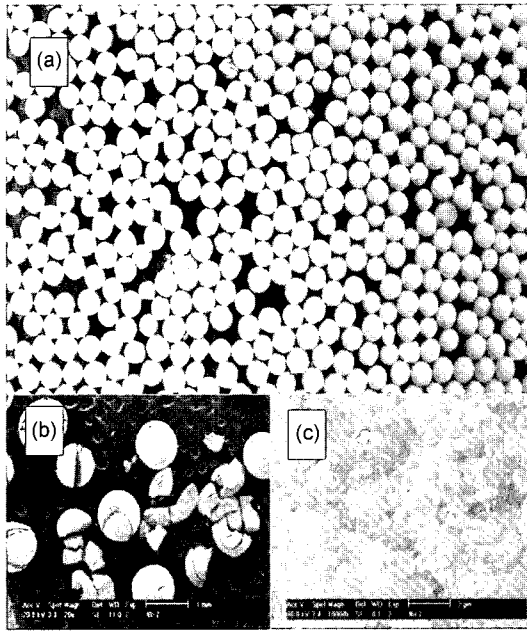


Fig. 6.  $UO_2$  gel particles prepared with 2 M-U, 2 M-HMTA mixed with Urea, (a) : before drying, (b) : after drying, and (c) : crystallite.

볼 수 있고, 이는 결정으로 제조된 것이 아니라 amorphous 한 형태로 제조된 것으로 예측된다. 이를 공기중에서 건조하여 20배와 5000배로 관찰한 Fig. 6(b)와 (c)를 보면, 건조중 구형입자에 crack을 발생하였으며, 입자표면의 morphology가 Fig. 5(c)와는 다른 형태를 나타내고 있음을 알 수 있다.

즉 표면에서는 결정화 과정이 발생한 흔적이 없으며, 이러한 amorphous gel 입자를 적절한 조건으로 건조한 후, 하소 및 소결 과정을 거칠 경우 dense한  $UO_2$  kernel이 제조될 가능성이 있을 것으로 사료된다. 여기서 구형 gel 입자가 공기중에서 건조되면서 crack이 발생하는 것은 건조 과정에서 분위기 조절이 필요하다는 것을 의미하며, 이는 Ringel 등의 보고에 의한<sup>15)</sup> 건조분위기에서 수행될 경우 방지될 수 있을 것으로 예상된다.

4.3.  $UO_3$  Gel 입자의 열처리 특성

상기 실험으로부터 제조된 amorphous  $UO_3$  gel 입자의 상변화 특성을 파악하기 위해 수소분위기에서 열처리하였다. Fig. 7은 시료의 TG/DTA 곡선을 나타낸 것으로 TG 분석 결과 520°C 부근까지 무게가 감량되는 것을 알 수 있다. 무게 감량은 400°C 부근까지는 gel 입자에 함유되어 있던 수분이나 암모니아 염의 분해 및 유기물의 휘발 (Silicon oil을  $CCl_4$  용액으로 세척)에 의한 것으로 예측되며, 450°C 부근에서의 무게 감량의 경우 우라늄이 환원 분위기에서 상변화를 일으키면서 감량되는 것으로 예측된다. Fig. 7의 DTA 곡선을 보면 450°C 부근에서 발생되

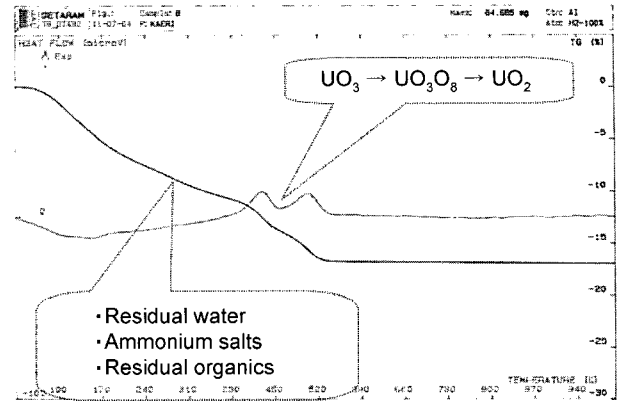


Fig. 7. TG/DTA curves of  $UO_2$  kernel particle obtained at 600°C in 100%  $H_2$  atmosphere.

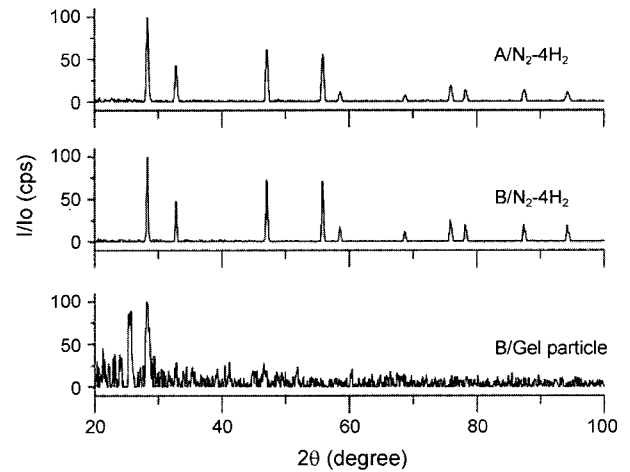


Fig. 8. XRD patterns of amorphous- $UO_2$  gel and  $UO_2$  particles.

는 peaks들은 중전의 AUC(Ammonium Uranyl Carbonate,  $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ ) 분말의 열분해 특성과 동일한 형상을 나타내는 것으로, 본 연구에서 제조된  $UO_3$  gel 입자의 경우도, 수소분위기에서 열분해 될 경우 대체적으로  $UO_3 \rightarrow U_3O_8 \rightarrow UO_2$ 로 상변화가 진행되는 것으로 예측된다. 상기의 열분해과정에 대한 자세한 상변화 특성은 Hallhahl 등에 의해 보고된 바 있다.<sup>16)</sup>

한편 각 조건에서 제조된 입자들을 X-ray로 분석하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(a)는 Fig. 6(a) 입자를 분석한 결과로 전형적인 amorphous 형태를 나타내고 있음을 알 수 있으며, (b)와 (c)의 분석결과는 각각 상기 Fig. 5(b) 입자와 Fig. 6(b) 입자를  $N_2-4\%H_2$  분위기에서 600°C까지 가열 한 후 얻어진 시료를 분석한 결과를 나타낸 것이다.

분석 결과, 두 그림에서 볼 수 있는 것처럼 결정성 gel 입자로 제조되나(Fig. 5 입자), amorphous 형태로 제조되나(Fig. 6 입자)에 관계없이, 수소분위기에서 600°C까지 하소시키면  $UO_3 \rightarrow U_3O_8 \rightarrow UO_2$ 로 형태로 상변화가 발생

하며, 최종 생성물은 전형적으로  $UO_2$  입자가 생성되는 것을 보여주고 있다.

## 5. 결 론

차세대원자로로 각광받고 있는 고온가스로 핵연료 입자의 제조에 대한 기술 분석 및 기초적인 입자제조실험으로부터 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1.  $U_3O_8$  분말의 질산 용해로부터 UN 용액을 제조하였으며, 제조된 UN 용액의 pH는 1.10,  $[NO_3]/[U]$  mole ratio는 1.93로 분석되어 ADUN 용액 제조가능성을 확인하였다.
2. 1 M-Uranium, 1 M-HMTA 및 urea를 혼합한 broth 용액을 제조하여,  $UO_3$  gel 입자를 제조한 결과, 표면이 단단한 결정성  $UO_3$  gel 입자가 얻어졌으며, 2 M-U, 2 M-HMTA 및 urea를 혼합한 broth 용액으로부터 제조된  $UO_3$  gel 입자는 amorphous 형태의  $UO_3$  gel 입자가 얻어져 고밀도가 요구되는 고온가스로용 핵연료제조 가능성을 확인하였다.
3. 제조된  $UO_3$  gel 입자를 100%- $H_2$  분위기에서 배소, 환원시킨 결과 amorphous  $UO_3$ 는 온도증가에 따라  $UO_3 \rightarrow U_3O_8 \rightarrow UO_2$ 로 형태로 상변화가 진행됨을 알 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. J. W. Chang, "Status of Hydrogen Production by Nuclear Power," KAERI/AR-600/2001, KAERI, 2001.
2. INEEL/EXT-05-02581, "Next generation Nuclear Plant Research and Development Program Plan," Idaho National Engineering and Environmental Laboratory (2005).
3. A. W. Mehner, W. Heit, K. Rollig, H. Ragoss, and H. Muller, "Spherical Fuel Elements for Advanced HTR Manufacture and Qualification by Irradiation Testing," *J. Nucl. Mat.*, **1671** 9-18 (1990).
4. X. Fu, T. Liang, Y. Tang, Z. Xu, and C. Tang, "Preparation of  $UO_2$  Kernel for HTR-10 Fuel Element," *J. Nucl. Sci. and Tech.*, **41** [9] 943-49 (2004).
5. P. A. Hass, C. C. Haws, Jr. G. Kitts, and A. D. Ryon, "Engineering Development of Sol-Gel Processes at ORNL," ORNL/TM-1978 (1968).
6. G. Brambilla, P. Genontopulos, and O. Neri, "The SNAM Process for the Preparation of Ceramic Nuclear Fuel Microspheres: Laboratory Studies," *Energ. Nucl.(Milan)*, **17** 17-24 (1970).
7. M. Kaduer and J. Baier, "Production of Fuel Kernels for High-Temperature Reactor Fuel Elements," *Kerntechnik*, **18** 413-20 (1976).
8. J. B. W. Kanji, A. J. Noothout, and O. Votocik, "The KEMA U(VI)-Process for the Production of  $UO_2$  Microspheres," *IAEA-161*, IAEA, Vienna (1974).
9. M. H. Lloyd *et al.*, "Crystal Habit and Phase Attribution of U(VI) Oxides in Gelation Process," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38** 1141-47 (1976).
10. J. L. Collins, M. H. Lloyd, and R. L. Fellows, "The Basic Chemistry Involved in the Internal-Gelation Method of Precipitating Uranium as Determined by pH Measurement," *Radiochimica Acta*, **42** 121-34 (1987).
11. P. G. Alfredson, "Development of Processes for Pilot Plant Production of Purified Uranyl Nitrate Solution," AAEC/E-344 (1975).
12. J. L. Collins, R. D. Hunt, G. D. Delcul, and D. F. Williams, "Production of Depleted  $UO_2$  Kernel for the Advanced Gas-Cooled Reactor Program for Use in TRISO Coating Development," ORNL/TM-2004/123 (2004).
13. P. A. Hass, J. M. Begovich, A. D. Ryon, and J. S. Vavruska, "Chemical Flowsheet Conditions for Preparing Urania Spheres by Internal Gelation," ORNL/TM-6850 (1979).
14. H. D. Ringel and E. Zimmer, "The External Gelation of Thorium Process for Preparation of  $ThO_2$  and  $(Th,U)O_2$  Fuel Kernels," *Nucl. Tech.*, **45** 287-98 (1979).
15. H. D. Ringel and E. Zimmer, "Simplified Preparation of  $ThO_2$  and  $(Th,U)O_2$  Fuel Kernels," *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **27** 292-93 (1977).
16. L. Halldahl and M. Nygren, "Thermal Analysis Studies of the Reaction Occurring During the Decomposition of AUC in Different Atmosphere," *J. Nucl. Mat.*, **138** 99 (1986).