



TR0000023

**KİMYASAL ÇÖKELTME YÖNTEMİYLE URANYUM DİOKSİT -
GADOLİNYUM OKSİT YAKITLARININ BOR NİTRÜR KAPLANMASI**

İ. USLU¹, E. TANKER¹, G. GÜNDÜZ²

¹ Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Ankara

² Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara

ÖZET

Bu araştırmada saf uranyum dioksit ile uranyum dioksit-gadolinium (% 5- %10) yakıtları bor nitrid (BN) ile kaplanmıştır. Kaplama, bor triklorür (BCl_3) ve amonyak gazı (NH_3) kullanarak, hidrojen atmosferi altında gaz fazında, kimyasal çöktürme yöntemiyle 600 C'de gerçekleştirilmiştir. Tüp fırına BCl_3 argonla taşınırken, NH_3 de hidrojen gazı ile verilmiştir. Kaplanmış yakıtlar tekrar 1600 K'de tekrar sinterlenmiştir. Kaplanan örneklerin özellikleri BET yüzey alanı analizi, Kızıl ötesi (IR), X-ışınımı kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) teknikleri kullanarak incelenmiştir.

ABSTRACT

In this research pure urania and urania-gadolinia (5 and 10 %) fuels were coated with boron nitride (BN). This is achieved through chemical vapor deposition (CVD) using boron trichloride (BCl_3) and ammonia (NH_3) at 600 C. Boron trichloride and ammonia are carried to tubular furnace using hydrogen as carrier gas. The coated samples were sintered at 1600 K. The properties of the coated samples were observed using BET surface area analysis, infrared spectra (IR), X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscope (SEM) techniques.

GİRİŞ

Bu araştırmada kullanılan saf uranyum dioksit ile uranyum dioksit-gadolinyum (% 5- %10) yakıtları, Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ), Kimya Mühendisliği Bölümü, Nükleer Uygulamalar Laboratuvarında çöz-pel tekniğiyle üretilmiştir [1]. Yakıtların Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi'nde (ÇNAEM), kalsinasyon, peletleme ve sinterleme işlemleri yapılmış ve kullanılan yakıtların fiziksel ve kimyasal özellikleri kaynaklarda verilmiştir [2-4].

Nötron yutucuların yavaşlatıcıya ilave edilmesinin olumsuzluklarını ortadan kaldırmak için günümüzde nötron yutucularının, doğrudan, yakıtla karıştırılması yöntemleri araştırılmaktadır. Gadolinyum oksit nötron yutucusunun yakıtla karıştırılmasının endüstriyel olarak kullanımı gerçekleştirilmiştir. Belçika (Belgonuclaire), Alman (KWU), Fransız (Frameatome), İngiliz (BNLF), Rus (VVER), Japon ve Kore reaktörlerinde gadolinyum kullanılmaya başlanmıştır. Fakat gadolinyum oksit, yakıtla % 10'dan fazla karıştırıldığında yakıtın yoğunluğu, ısı geçirgenliği, erime noktası önemli ölçüde azalmakta ve ısıl genişleme katsayısı artmaktadır. Gadolinyum oksitin yakıtla karıştırılmasında bu kısıtlama nedeniyle, son zamanlarda nötron yutucuların yakıtla karıştırılmasının yanısıra, yakıtla kaplanması yoluna da gidilmektedir. Yakıtların kaplanmasında bor bileşikleri kullanılmaktadır. Tablo 1'de gadolinyum karıştırılmış yakıtların bor kaplı yakıtlarla karşılaştırılması verilmektedir [5]. Bu yakıtta bor, yakıt peletinin dış yüzünü kapladığı için yavaşlatıcıdan dönen nötronlar önce bu tabaka ile karşılaşmakta ve yavaş nötronların bir kısmı burada tutulmaktadır. Bor'un soğurma etkin kesiti daha düşük olduğundan hem çoğaltma çarpanına etkisi hem de oluşan güç tepe değerleri gadolinyumla göre daha azdır.

Tablo 1. Gadolinyum Karıştırılmış Yakıtların Bor Kaplı Yakıtlarla karşılaştırılması

Yakıt türü	Gadolinyumlu yakıt	Bor kaplı yakıt
Isı geçirgenliği azalımı	önemli	ihmal edilebilir
Erime noktası azalımı	önemli	ihmal edilebilir
Uranyum miktarı azalımı	önemli	yok
Zehirin yanma hızı	yüksek	orta
Kalan reaktivite	ihmal edilebilir	ihmal edilebilir
Yerel güç tepesi	önemli	düşük
Yakıt gerekazanabilirliği	iyi	araştırılmalı

Nükleer yakıtların, zirkonyum diborit (ZrB_2) kaplanması yöntemi ABD'inde başarı ile gerçekleştirilmiştir [6-7]. Fakat bu yakıtın fabrikasyon tekniği karmaşıktır. Ayrıca kullanılmış yakıtın tekrar kazanılması aşamasında zirkonyumun çözünme güçlükleri nedeniyle de çok cazip bir yakıt olma özelliğini pek taşımamaktadır [7].

Kaynaklara yeni geçmiş bir yöntem olan, yakıtı bor nitür (BN) ile kaplama [8] yukarıdaki yöntemlere göre daha avantajlıdır. BN tabakası ZrB_2 'in olumsuzluklarına sahip değildir. Ayrıca ısıl iletkenliği ve yüksek sıcaklığa dayanıklılığı da istenen düzeydedir. Bor nitür, yakıt ekonomisi gibi nötronik avantajlarının yanısıra [9-10], kimyasal tepkimelere girmemesi, yüksek basınç ve sıcaklıklara dayanması, çok iyi korozyon direnci olması ve ani ısınma ve soğumaya dayanıklı olması gibi üstün özellikleri nedeniyle tercih edilebilir. Diğer bütün nitürlerin aksine olarak, hava ve suya karşı çok dayanıklıdır, asitlerle çözünmez.

BOR NİTRÜRÜN ÖNEMİ

Bor nitür elektronik sanayisinde yarı iletken, çelik endüstrisinde yüzey sertleştirici, organik polimer ve reçinelerde bağlayıcı ve dolgu malzemesi, güç aktarıcılarda izolasyon maddesi, yüksek sıcaklıkta çalışan makinalarda yağlama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca elektrik özellikleri nedeniyle elektrot malzemesi yapımında, yarı şeffaf özelliğinden dolayı infrared ve mikrodalga radyasyon uygulamalarında, bazı radar ve infrared pencerelerde kullanılmaktadır. Kimyasal yapısından dolayı antikorozyf tabaka olarak, oksitlenmeye dirençli kaplamalarda, neme karşı duyarlı aygıtlarda, X-ışını litografi maskelerinde ve dielektrik malzeme olarak kullanılmaktadır.

Ayrıca ileri seramik malzemeleri elde edilmesinde, refraktör seramik fiber matriks bileşeni olarak kullanılması, seramik fiber kaplamada, termal şokların çok önemli olduğu bazı uzay araçlarında kullanılması da söz konusudur. Bu kullanım alanları nedeniyle bor nitür bir yüksek teknoloji malzemesi olarak kabul edilmektedir.

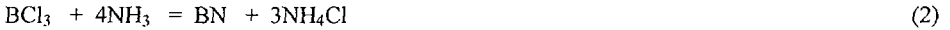
BOR NİTRÜRÜN KİMYASAL FİLM DEPOLAMA YÖNTEMİYLE KAPLANMASI

Malzemeler üzerine bor nitür (BN) ile film kaplamak için değişik bileşikler kullanılmaktadır. Bunların arasında diborane (B_2H_6) ile bor triklorür (BCl_3) en çok kullanılan bileşiklerdir [11-14]. Bor nitür üretiminde en önemli reaktif amonyaktır. Bu çalışmada BCl_3 kullanılmıştır. Bor triklorür'nün seçilmesinde diborane'a göre daha ucuz olması (%10 kadar), patlayıcı olmaması ve kullanım kolaylığı gibi nedenler etken olmuştur.

Kaplama amonyak kullanılarak aşağıdaki kimyasal tepkimelere göre gerçekleşir.



Boron triklorür ile olan reaksiyonda aşağıdaki ara reaksiyonların oluştuğu varsayılmaktadır.



DENEYLER

Kaplama deneyleri tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Amonyak gazı hidrojenle seyreltilerek silika borudan, Boron triklorür ise Argonla taşınarak diğer silika borudan fırına verilmiştir. Fırına, 600 C'lik kaplama sıcaklığına gelmeden önce 30 dakika argon gazı verilmiştir. kaplama işleminden sonra fırın 1600 K sıcaklığına argon gazı verilerek getirilmiş ve örnekler bu sıcaklıkta sinterlenmiştir. Fırın daha sonra yine argon gazı ortamında oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

Taramalı Elektron Mikroskobu ile İnceleme

Taramalı elektron mikroskobuyla örnekler incelendiğinde camsı tabaka ve çubuk şeklinde BN yapıları gözlenmiştir. BN ve yakıt atomları ayrı tabakalar oluşturmuş olup birbiri içine difüzlennemiştir. BN kalınlığının yaklaşık 10 µm olduğu gözlenmiştir. Şekil 1'de BN kaplı yakıtın kesit alanı görülmektedir. Şekil 2'de tamamıyla sinterlenmiş ve aşırı kalınlık nedeniyle çatlamış BN tabakası görülmektedir.

X-ışını Kırınımı

BN tozunun Şekil 3'de verilen X-ışını kırınım analizinde, amorf yapıda olduğu görülmüştür. Şekil 4'deki 1600 K'de sinterlenen BN örneğinin X-ışını kırınımı karakteristik pikinin $2\theta = 26^\circ$ 'de olduğu görülmektedir. Bu değer BN yapısının altıgen veya turbostratik kristal olduğunu göstermektedir.

Kızılötesi (IR) Analizi

Kristal yapı olarak tozların IR spektrum analizinde, 1400 cm^{-1} 'de kuvvetli ve 800 cm^{-1} ile 880 cm^{-1} 'de elde edilen zayıf piklerin kaynaklardaki değerlerle uyduştukları görülmüştür [15-16].

SONUÇLAR

1. 600 C'de nükleer yakıtların üzerine bor triklörür ve amonyak karışımından bor triklörür kaplanması başarı ile tamamlanmıştır.
2. Kızılötesi (IR) ve X-ışını kırınımı analizleri de BN oluşumunu göstermektedir.
3. Taramalı elektron mikroskobuyla örnekler incelendiğinde camsı tabaka ve çubuk şeklinde BN yapıları gözlenmiştir. BN ve yakıt atomları ayrı tabakalar oluşturmuş olup birbiri içine difüzlennemiştir. BN kalınlığının yaklaşık 10 µm olduğu gözlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı'nın IAEA-5977 RB2 nolu projesiyle desteklenmiştir. Bu çalışmanın hazırlanmasına değerli eleştirilerle katkıda bulunan Doç.Dr. Emin Özbaş'a teşekkürlerimizi sunarız.

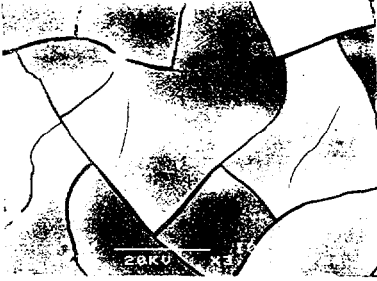
KAYNAKLAR

- [1] USLU İ., "The Production, Characterization and Burnup of Uranium dioxide-Gadolinium Oxide and Boron Nitride Coated Uranium Dioxide-Gadolinium Oxide Fuel", Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 1995.
- [2] GÜNDÜZ G., USLU İ., "Powder Characteristics and Microstructure of Uranium Dioxide and Gadolinium Oxide Fuel", J. Nucl. Mater., 231 113-120, 1996.

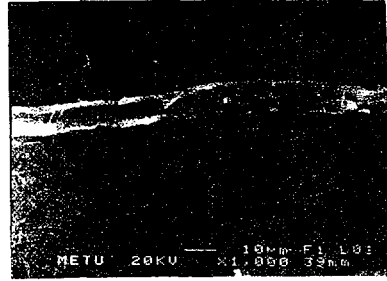
- [3] GÜNDÜZ G. ve ark., "Effects of Different parameters on Densities of Uranium Dioxide and Uranium Dioxide -Gadlonium Oxide Fuels Produced by the Sol-Gel Technique", Nucl. Technol., 111, 63-69, 1996.
- [4] USLU İ. ve ark., Uranyum Dioksit - Gadolinyum Oksit Yakıtlarının Çöz - Pel Tekniğiyle Üretilmesi, Nükleer Yakıt Teknolojisi Sempozyumu'97, ÇNAEM, İstanbul, 3-5 Eylül 1997.
- [5] IAEA TECDOC Final Report on "Technology and Performance of Integrated Burnable Absorbers for Water Reactor Fuel", basımda.
- [6] SIMMONS R.L. ve ark., "Integral Fuel Burnable Absorbers with ZrB₂ in Pressurized Water Reactors", Nucl. Technol., 80, 343, 1988.
- [7] PRITCHETT J.E. ve MUELLER D.E., "Operational Experience with ZrB₂ Integral Fuel Burnable Absorbers", Trans. Am. Nucl. Soc., 55 117 (1987).
- [8] GÜNDÜZ G., USLU İ., DURMAZUÇAR H., "Boron Nitride Coated Nuclear Fuels", Nucl. Tech., 116, 78-90, 1996.
- [9] USLU İ., ÇOLAK Ü., TOMBAKOĞLU M., GÜNDÜZ G., "The Production, Characterization and Neutronic Performance of Boron Nitride Coated Uranium Dioxide Fuel", 4th International Conference on CANDU Fuel, Pembroke, Canada, 1-4 October 1995.
- [10] TANKER E., USLU İ., DİŞBUDAK H., GÜNDÜZ G., "Gadolinyum Oksitli ve Bor Nitrür Kaplı Nükleer Yakıtların Performans Hesapları", Nükleer Yakıt Teknolojisi Sempozyumu'97, ÇNAEM, İstanbul, 3-5 Eylül 1997.
- [11] ARYA S.P.S. ve D'AMICO, "Preparation, Properties and Application of Boron Nitride Thin Films", Thin Solid Films, 157 267 1988.
- [12] RAND M.J. ve ROBERTS J. "Preparation and Properties of Thin Film Boron Nitride", J. Electrochem. Soc., 115 423 1968.
- [13] HIRIYAMA M. ve SHOHNO K., "CVD-BN for Boron Diffusion in Si and its Application to Si Devices", J. Electrochem. Soc., 122 1671 1975.
- [14] SANO M. ve AOKI, "Chemical Vapor Deposition of Thin Films of BN onto Fused Silica and Sapphire", Thin Solid Films, 83, 247 1981.
- [15] KESSLER G. ve ark., J. Thin Solid Films, 147, L45, 1987.
- [16] RIELLA H.G., ve ark., J. Nucl. Mater., 178, 204, 1991.

Tablo 1. Gadolinyum Karıştırılmış Yakıtların Bor Kaplı Yakıtlarla karşılaştırılması

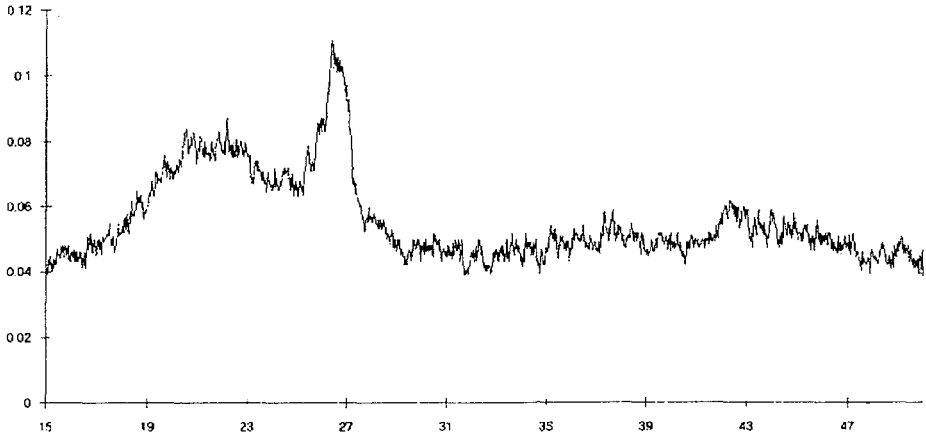
Yakıt türü	Gadolinyumlu yakıt	Bor kaplı yakıt
Isı geçirgenliği azalımı	önemli	ihmal edilebilir
Erime noktası azalımı	önemli	ihmal edilebilir
Uranyum miktarı azalımı	önemli	yok
Zehirin yanma hızı	yüksek	orta
Kalan reaktivite	ihmal edilebilir	ihmal edilebilir
Yerel güç tepesi	önemli	düşük
Yakıt geri kazanılabilirliği	iyi	araştırılmalı



Şekil 1. BN Kaplı Yakıtın Kesit Alanı

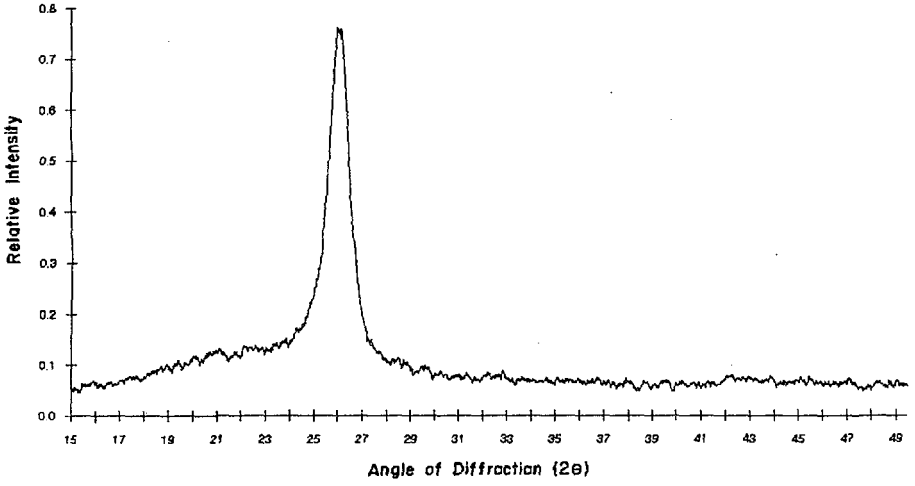


Şekil 2. Sinterlenmiş BN Tabakası



Kırınım açısı, 2θ

Şekil 3. BN Tozlarının X-ışını Kırınımı



Şekil 4. 1600 C'de Sinterlenen BN'in X-ışını Kırınımı