

25. Yıl



1962 - 1987

TÜRKİYE ATOM ENERJİSİ KURUMU

ÇEKMECE NÜKLEER ARAŞTIRMA VE EĞİTİM MERKEZİ

Teknik Rapor No: 39

TERMOGRAVİMETRİK METODLA
O/U ORANININ TAYİN EDİLMESİ

Ahmet YAYLI, M.Timuçin AYBERS, Levent ÇOLAK

NÜKLEER YAKIT TEKNOLOJİSİ BÖLÜMÜ

Haziran 1987

P. K. 1, Hava Alanı, İstanbul

25. Yıl



1962 - 1987

TÜRKİYE ATOM ENERJİSİ KURUMU
ÇEKMECE NÜKLEER ARAŞTIRMA VE EĞİTİM MERKEZİ

Teknik Rapor No: 39

TERMOGRAVİMETRİK METODLA
O/U ORANININ TAYİN EDİLMESİ

Ahmet YAYLI, M.Timuçin AYBERS, Levent ÇOLAK

NÜKLEER YAKIT TEKNOLOJİSİ BÖLÜMÜ

Haziran 1987

P. K. 1, Hava Alanı, İstanbul

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
1. GİRİŞ	1
2. O/U ORANININ TAYİNİNDE KULLANILAN METODLAR	2
3. TERMOGRAVİMETRİ	2
4. O/U ORANININ TERMOGRAVİMETRİK METODLA TAYİNİ	3
5. SONUÇLAR VE İRDELEME	7
6. REFERANSLAR	8

ABSTRACT

Properties of the UO_2 powders, which are very important for the production of the ceramic nuclear fuel pellets must be known and controlled.

In this study, O/U are determined in the UO_{2+x} by using the thermogravimetric method.

ÖZET

UO_2 seramik nükleer yakıt peletlerinin üretilmesinde kullanılan UO_2 tozlarının özelliklerinin bilinmesi ve kontrol edilmesi gereklidir.

Bu çalışmada UO_{2+x} 'deki O/U oranının dolayısıyla x'in tayininde termogravimetrik metodun kullanılması ve diğer metodlarla kıyaslaması yapılmıştır.

1. GİRİŞ

UO_2 yakıt peletleri klasik toz metalurjisi teknikleriyle üretilmektedir.Önce yakıt yapımına uygun tozların hazırlanması gereklidir.Tozların yakıt yapımına uygun olup olmadığının belirlenmesi için kalite kontrolları yapılır.

UO_2 seramik yakıt tozlarında tesbit edilmesi gerekli başlıca özellikler şunlardır: Zenginleştirme yapılmışsa zenginleştirme oranı,O/U oranı,nem miktarı,katışkılar (kalitatif ve kantitatif olarak),özgül yüzey alanı,tane dağılımı,ortalama tane boyutu,yoğunluk,fabrikasyona uygunluk (akışkanlık ve sinterlenebilirlik).

O/U oranı seramik nükleer yakıt yapımında tozların belirlenmesi gerekli en önemli özelliklerinden biridir.Çünkü UO_2 elde edilmesinde indirgemenin hangi oranlarda gerçekleştiğinin bilinmesi şarttır.İndirgemedede termodinamik açıdan $UO_{2.00}$ elde etmek mümkün görülmekle birlikte,kinetik açıdan indirgeme olayı,indirgeme fırınının geometrisine,indirgenecek nümunenin miktarı ve şekline ayrıca indirgen gazın tabiat bileşim ve debisine bağlıdır.İndirgeme olayı aynı zamanda difüzyon olayıdır.Bu nedenle zaman faktörü elde edilecek UO_2 'in bileşimine etki etmektedir.(1)

UO_2 bu durumda UO_{2+x} şeklinde gösterilir.Bu formüldeki x'e stokiyometrik kompozisyona farklılık denir. UO_2 tipi seramik yakıtlarda x'in bilinmesi çok önem taşımaktadır.Zira bütün fiziksel faktörler x'e bağlı olarak değişmektedir.(Özgül yüzey alanı,akışkanlık,sinterlenebilirlik).

Bilindiği gibi UO_2, CaF_2 tipi kübik kristal yapıya sahiptir.Şekil.1 UO_2 ,bu yapı içerisine kristal yapısı bozulmaksızın U_4O_9 'a kadar fazla oksijen alabilir.Kristal yapı içerisine giren bu fazla oksijen dolayısıyla kimyasal formül UO_{2+x} şeklinde gösterilir.O/U oranının belirlenmesi x'inde belirlenmesi demektir.

2. O/U ORANININ TAYİNİNDE KULLANILAN METODLAR

O/U oranının tayininde birçok metod kullanılmaktadır. Kısaca aşağıdaki gibi bir sıralama yapmak mümkündür.(6)

	<u>Hassasiyet</u>
1)Yaş Kimyasal Metodlar	
(a) Polarografik Metod	± 0.001
(b) Kulometrik Metod	± 0.0004
(c) Titrimetrik Metod	± 0.001
2) Kuru Metodlar	
(a) Termogravimetrik Metod	± 0.003
(b) Inert Gaz Füzyon Metodu	± 0.002
(c) Gazlarla Reaksiyon Metodu	± 0.0005
(d) Yüksek sıcaklık Galvanik Hücre Metodu	± 0.002
(e) X-Işını Kırınım Metodu	± 0.005

Yukarıdaki metodlar yardımıyla O/U oranı değişik hassasiyet sınırları içinde belirlenir.Bu hassasiyet sınırları O/U oranının tayini için yeterlidir.

3. TERMOGRAVİMETRİ

Termogravimetri adından anlaşılacağı üzere herhangi bir maddenin ıssının arttırılmasıyla ağırlığında meydana gelen değişikliklerin incelenmesidir.

Termogravimetri eğrilerini veren cihazların çalışma prensibi,sıcaklık artışı ile bozunan maddenin ağırlık kaybı veya kazancı ilişkisini duyarlı bir terazi ve ısı çift(termokupl) yardımıyla bir kaydedicinin kağıt üzerine çizmesine dayanmaktadır.

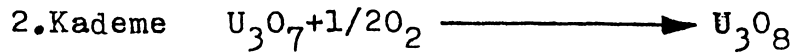
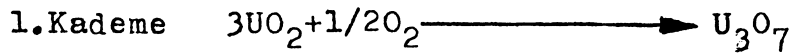
Termogravimetrik analiz (TGA) cihazları termogravimetri(TG) eğrilerinin yanı sıra diferansiyel termal analiz DTA ve türevsel termogravimetrik analiz (TD) eğrilerinde bir arada kaydeden kombine sistemlerde olabilir.Bizim çalışmalarımızda kullandığımız sistem "Schimadzu Thermal Analysis 30" sistemi olup TGA,DTA,TD eğrilerini vermektedir.Ayrıca bu sistemde değişik ısıtma hızları ve atmosferlerde çalışılabilir.

Termo gravimetri eğrilerinden yararlanarak sadece O/U oranı değil aynı zamanda UO_{2+x} 'in U_3O_8 'e dönüşüm kademelerindeki aktivasyon enerjileri hesaplanabilir.(2)

Oksitleyici atmosferde ısıtılan UO_2 iki kademede U_3O_8 e dönüşmektedir.Bu esnada meydana gelen ağırlık artışından faydalanılarak UO_{2+x} 'deki x ve O/U oranı hesaplanır.

4. O/U ORANININ TERMOGRAVİMETRİK YÖNTEMLE TAYİNİ

UO_2 oksitleyici atmosferde ısıtıldığı zaman iki kademe-
de U_3O_8 'e dönüşmektedir.

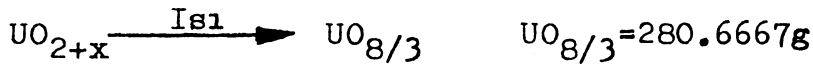


Bu dönüşümler ve dönüşüm sıcaklıkları termogravimetri (TG) eğrisiyle izlenir.Ayrıca aşağıdaki formüldende O/U oranı ve x hesaplanır.

$$U=238g, O_2=32g, \quad UO_2=270g, \quad U_3O_8=842g$$

$$\frac{U}{UO_{2+x}} = \frac{238}{238+32+16.x} = \frac{238}{270+16.x} = y \quad \dots(4.1)$$

$$x = \frac{238-270y}{16y} \quad \dots\dots\dots(4.2)$$



Oksitleme sonrası elde edilen $U_3O_8(UO_{8/3})$ 'den uranyum miktarı hesaplanır.(4.1)'den y hesaplanır,(4.2)'de yerine konur.Formül kısaltmalar yapılarak

$$O/U = \frac{(Kuru \ UO_{2+x}'in \ Ağırlığı) \times 17.5417}{Kuru \ U_3O_8'in \ Ağırlığı} - 14.875 \dots(4.3)$$

$$(O/U)-2=x \quad \dots\dots\dots(4.4)$$

Yaptığımız çalışmalarda (3-6) elde ettiğimiz neticeler literatürle uyum göstermektedir.(7,8)Nükleer Yakıt Pilot Tesisinde elde ettiğimiz UO_{2+x} 'e ait bir örnek problem Şekil.3 , ve literatürle (7) kıyaslaması Şekil.2 görülmektedir.

Termogravimetri eğrisi sadece O/U oranını değil aynı zamanda UO_2 tozlarının kalitatif özellikleri hakkında da (tane iriliği, homojenite gibi) bilgi verir. Şöyleki:

İnce taneli tozlarda UO_2 ' den U_3O_7 'ye ve U_3O_7 ' den U_3O_8 'e dönüşüm sıcaklıkları azalmakta tersinde ise artmaktadır. Homojen tozlarda TD, DTA pikleri simetrik bir yapı göstermektedir.

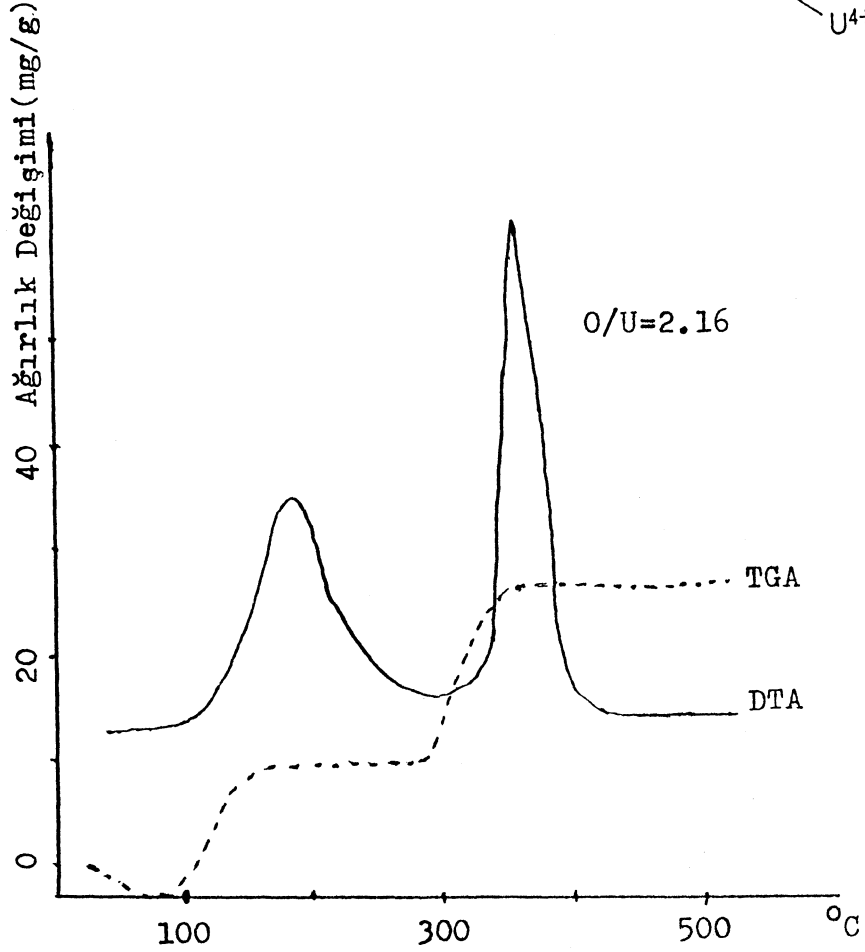
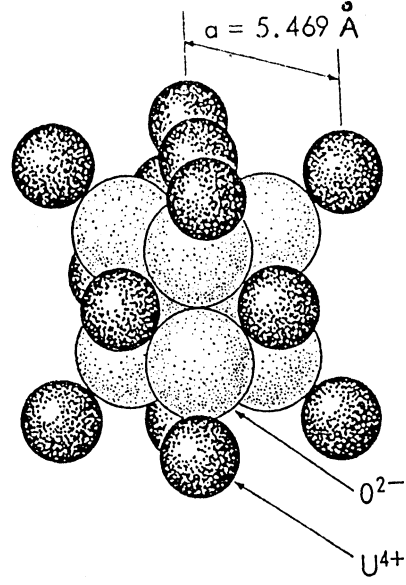
Ayrıca UO_{2+x} 'de O/U oranı ve x'in termogravimetrik metodla tayini çalışmalarında ilk kez tarafımızdan TD (Termik Derivatif) yani TG eğrisinin türev eğrisi (TD) bir arada yapılmış ve TD ile DTA arasında uyum olduğu gözlenmiştir. Yani UO_{2+x} in U_3O_8 'e dönüşmesindeki kademeler ve sıcaklıklar aynı şartlar altında DTA ve TD eğrileri aynı yolu izlemişlerdir. Şekil.3

Yine yaptığımız çalışmalarda Nükleer Yakıt Pilot Tesisinde elde ettiğimiz UO_{2+x} 'lerin U_3O_8 'e dönüşüm sıcaklıkları :

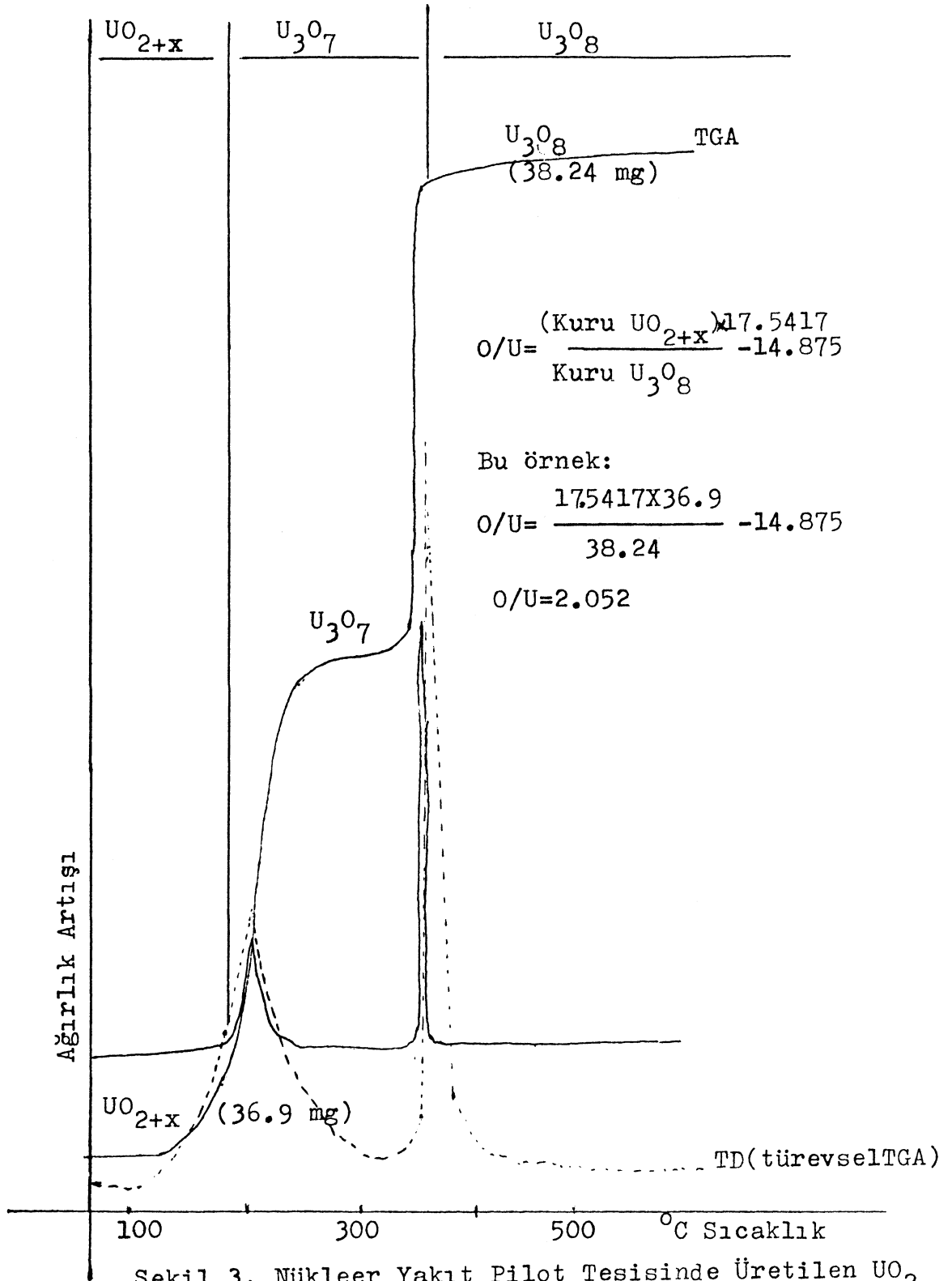
$UO_{2+x} \longrightarrow U_3O_7$ dönüşümü , $180^\circ - 200^\circ C$, U_3O_7 'den U_3O_8 'e dönüşüm $350 - 370^\circ C$ sıcaklıkları arasında gerçekleşmiştir.

Ayrıca bu tozların diğer kalite kontrollerinden elde edilen neticeler, elde ettiğimiz UO_{2+x} 'lerin pelet yapımına uygun nitelikli tozlar olduğunu göstermiştir. Bu konuda çalışmalar devam etmektedir.

Şekil.1 UO_2 'nin
kristal yapısı



Şekil 2. UO_{2+x} ' in Hava Atmosferinde
Oksitlenmesi (7)



Şekil 3. Nükleer Yakıt Pilot Tesisinde Üretilen UO₂ ye Ait TGA ve TD eğrilerinin İncelenmesi.

5. SONUÇLAR VE İRDELEME

Yaptığımız UO_2 üretimi çalışmalarında tozların diğer özelliklerinin yanısıra O/U oranı termogravimetrik yöntemle tayin edilmiş, sonuçlar diğer yöntemlerle karşılaştırılmıştır. (1-4).

X-Işını kırınım spektrumu değerlerinden elde edilen sonuçlar termogravimetrik analiz neticeleriyle uyum göstermektedir.

Termogravimetrik metod pratikliği açısından diğer metodlardan üstündür. Dünyanın birçok laboratuvarında ve UO_2 üretim tesisinde termogravimetrik metod O/U oranının tayininde en çok kullanılan metodlardan biridir. (7,8)

Termogravimetri eğrisi, sadece O/U oranının kantitatif değerini değil aynı zamanda UO_2 tozlarının Kalitatif özellikleri hakkındada (Tane boyutu, homojenite gibi) bilgi vermesi bakımından önemlidir.

6. REFERANSLAR

- 1- A.S.Bayoğlu, Tez (1981) Paris, Fransa
- 2- A.Yaylı, M.T.Aybers, A.Aytem, "DTA-TGA verileriyle Kinetik Parametrelerinin Tayini Dataların Koro Koduyla Bilgisayarda Değerlendirilmesi" ÇNAEM TR-21 Kasım 1984 İstanbul
- 3-A.S.Bayoğlu, B.Kopuz, A.Yaylı, M.T.Aybers, "Düşük Sıcaklıklarda UO_{2+x} ' in Yükseltgenme Kinetiğinin İncelenmesi" 2.Ul. Nük.Bil.Kong. 10-12 Ekim (1984) ÇNAEM İstanbul
- 4- A.S.Bayoğlu, M.T.Aybers, A.Yaylı, A.Yüksel "ÇNEAM NYT Bölümünde UO_2 Seramik Nükleer Yakıt Peletlerinin Yapımı" Seramik Teknik Kongre ve Sergisi Nisan (1985) Ankara
- 5-A.S.Bayoğlu, A.Yaylı, M.T.Aybers, A.Yüksel, Y.Bayram, "Farklı Şartlarda Hazırlanmış UO_2 'lerin Yükseltgenme Kinetiğinin İncelenmesi" 2.Ul.Kim. Simp. Eylül (1985) Ankara
- 6-A.S.Bayoğlu, A.Yaylı, M.T.Aybers, A.Yüksel, Y.Bayram "ÇNAEM NYT Bölümünde 250° - 700° C Sıcaklık Aralığında UO_2 Nükleer Yakıt Tozlarının Elde Edilmesi" Türk Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi Eylül (1985) İstanbul
- 7-A.J.Taylor, TID 7637 Characterization of Uranium Dioxide ORNL Tennessee Dec 10-12 (1961)
- 8-Guidebook on Quality Control of Water Reactor Fuel IAEA (1983) Vienna