



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KAYA TİPİ OKSİT NÜKLEER YAKITLARIN  
FİZİKSEL KARAKTERİZASYONU**

**Tamer YALÇIN**  
**Fizik Anabilim Dalı**  
**Genel Fizik Programı**

**Danışman**  
**Prof. Dr. Y. Gürkan ÇELEBİ**

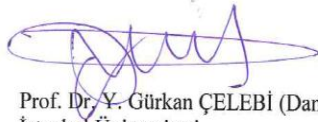
**İkinci Danışman**  
**Dr. Ahmet YAYLI**

**Kasım, 2012**

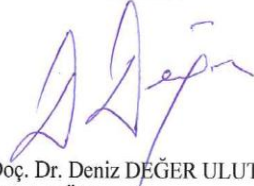
**İSTANBUL**

Bu çalışma 19/12/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Genel Fizik programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Y. Gürkan ÇELEBİ (Danışman)  
İstanbul Üniversitesi



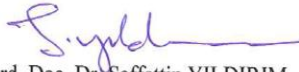
Doç. Dr. Deniz DEĞER ULUTAŞ  
İstanbul Üniversitesi



Doç. Dr. Nevin KALKAN  
İstanbul Üniversitesi



Doç. Dr. Gürsel KARAHAN  
Çekmece Nükleer Araştırma  
ve Eğitim Merkezi



Yard. Doç. Dr. Saffettin YILDIRIM  
İstanbul Üniversitesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin 22812 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## **ÖNSÖZ**

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Y. Gürkan ÇELEBİ'ye en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen Türkiye Atom Enerjisi Kurumu Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Reaktör Malzemeleri Birimi Koordinatörü Dr. Ahmet YAYLI'ya, yine Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Reaktör Malzemeleri Biriminden Dr. Sevgi AKBAL'a ve diğer çalışma arkadaşlarıma ve de çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü borç bilirim.

**Kasım, 2012**

**Tamer YALÇIN**

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	A
İÇİNDEKİLER .....	II
TABLO LİSTESİ.....	IV
ŞEKİL LİSTESİ.....	V
SEMBO LİSTESİ.....	VIII
ÖZET.....	IX
SUMMARY .....	X
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL KISIMLAR .....	4
2.1. ROX (IMF) YAKITLARI İLE MOX YAKITLARININ KARŞILAŞTIRILMASI .....	5
2.2. PU-IMF (ROX YAKITLARI).....	6
2.3. PLÜTONYUM/TORYUM YAKITLARI.....	8
2.4. ARAŞTIRMA GELİŞTİRME ÇALIŞMALARİ.....	8
3.MALZEME VE YÖNTEM .....	12
3.1. KULLANILAN MALZEME, YÖNTEM VE CİHAZLAR.....	12
3.2. X İŞİNİ KİRİNİMİ (XRD) ANALİZİ.....	17
3.3. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) ANALİZİ .....	23
3.3.1. Tarihi Süreç.....	23
3.3.2. Elektron Mikroskoplarının Çalışma Prensibi.....	24
3.4. DİLATOMETRE İLE TERMOMEKANİK ANALİZ(TMA).....	29
3.5. M-KSİLENLİ NÜFUZ EDİCİ DALDIRMA YÖNTEMİ.....	30
4.BULGULAR .....	31
4.1. XRD DİYAGRAMLARI.....	31
4.2. SEM GÖRÜNTÜLERİ.....	36

<b>4.3. SEM-EDX YÖNTEMİYLE FAZ ANALİZLERİ .....</b>	<b>40</b>
<b>4.4. TERMOMEKANİK ANALİZ (TMA).....</b>	<b>42</b>
<b>4.5. M-KSİLENLİ NÜFUZ EDİCİ DALDIRMA YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....</b>	<b>44</b>
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR .....</b>	<b>45</b>
<b>5.1. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....</b>	<b>45</b>
<b>5.2. ÖNERİLER .....</b>	<b>47</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>49</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>52</b>

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 2.1</b> Farklı yakıt yüklemelerinde Pu ve Aktinit (MA) tüketim oranlarının karşılaştırılması .....	<b>6</b>
<b>Tablo 2.2</b> Japonya’da ve Avrupa Birliği’nde gerçekleşen ROX yakıtları ısınlama deneyi sonuçlarının karşılaştırılması(Nitani ve diğ., 2008).....	<b>11</b>
<b>Tablo 3.1</b> ROX peletlerini oluşturan bileşiklerin ve elementlerin ağırlıkça yüzde oranları .....	<b>12</b>
<b>Tablo 3.2</b> Sinterleme sıcaklıkları ve süreleri .....	<b>14</b>
<b>Tablo 4.1</b> m-ksilenli nüfuz edici daldırma yöntemiyle ölçülen özkütle değerleri ve gözeneklilik oranları.....	<b>44</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 ROX ve UO <sub>2</sub> yakıtlarının şematik geri çevrimi.Kullanılmış ROX yakıtları kararlı bir yapıya sahip olduğu ve düşük oranda fisil madde içerdiği için geri çevirmek gereksizdir (Yamashita ve diğ., 2001 ).	2
Şekil 1.2 YSZ + MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> kullanılarak elde edilen bir Pu-ROX peleti(Yamashita ve diğ., 2001 )	3
Şekil 2.1 (Z, Y, Pu, U) O <sub>2</sub> +MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> den yapılan Pu-IMF peletleri. Sağdaki peletlerde küçük çatlaklar ve yüzeyden çıkan mikro kürecikler görülmektedir (Schram ve diğ., 2003).	7
Şekil 2.2 YSZ fazının U, Pu içinde katı eriyik oluşturduğu homojen yakıt peletleri (Nitani ve diğ., 2008).	7
Şekil 3.1 Peletleri basmak için kullandığımız el presi	13
Şekil 3.2 Sinterlenmemiş (arka sıra) ve sinterlenmiş (ön sıra) ROX peletleri	14
Şekil 3.3 ÇNAEM’de kullanılan dilatometre (a), X ışını difraktometresi (b) ve taramalı elektron mikroskobu (c)	15
Şekil 3.4 Daldırma yöntemiyle özkütle ve gözeneklilik tayini için kullanılan düzenek	16
Şekil 3.5 Bir birim hücrenin herhangi bir x-y-z dik koordinat sistemine göre durumu.	17
Şekil 3.6 İki boyutlu bir kristal örgü yapısı	18
Şekil 3.7 Kırınım olayı ve Bragg Yasası	19
Şekil 3.8 Bragg Yasası	19
Şekil 3.9 Bugüne kadar incelenen tüm kristal yapıların birim hücrelerinin yukarıdaki 14 dizilişten birisine uyduğu görülmüştür.	20
Şekil 3.10 Bakır tozlarına ait X ışını kırınımı diyagramı	21
Şekil 3.11 MgO, Cu, Mo tozlarının karışımına ait X ışını kırınımı diyagramları	21
Şekil 3.12 Bir difraktometrenin (XRD düzeneği) şematik gösterimi	22
Şekil 3.13 Elektron numune etkileşimi sonucunda çıkan sinyaller	25
Şekil 3.14 Geri yansıyan elektronlardan elde edilen bir BSE-SEM görüntüsü	26
Şekil 3.15 Eğimli yüzeylerden daha çok ikincil elektron çıktığını gösteren şematik çizim	26
Şekil 3.16 Polen tozlarının SEI-SEM görüntüsü	27
Şekil 3.17 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -YAG karışımı bir numuneye ait AES-SEM görüntüsü	27



<b>Şekil 3.18</b> 1600 °C de 2 saat sinterlenmiş ROX peletlerine ait EDS-SEM analizi.....	<b>28</b>
<b>Şekil 3.19</b> 1400 °C de 16 saat sinterlenmiş bir ROX peletine ait dilatometer ile elde edilen boyut değişimi eğrisi .....	<b>29</b>
<b>Şekil 3.20</b> Bir nükleer yakıt peletindeki açık ve kapalı gözeneklerin şematik gösterimi .....	<b>30</b>
<b>Şekil 4.1</b> Bu çalışma için ürettiğimiz ROX peletlerini oluşturan ThO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve MgO tozlarına ait üstüste bindirilmiş XRD diyagramları.....	<b>31</b>
<b>Şekil 4.2</b> Sinterlenmemiş ROX toz karışımına ait XRD diyagramı .....	<b>32</b>
<b>Şekil 4.3</b> 1200, 1300, 1400, 1500, 1600 ve 1700 oC de ikişer saat sinterlenen ROX peletlerine ait XRD diyagramları .....	<b>33</b>
<b>Şekil 4.4</b> 1200 °C de 2, 4, 8 ve 16 süre sinterlenen ROX peletlerine ait XRD diyagramları .....	<b>34</b>
<b>Şekil 4.5</b> 1400 °C de 2 saat ve 16 saat sinterlenen ROX peletlerine ait XRD diyagramları .....	<b>35</b>
<b>Şekil 4.6</b> 1200 °C de 2 saat (a), 4 saat (b), 8 saat (c), 16 saat (d) sinterlenmiş ROX peletlerine ait SEM görüntüleri.....	<b>36</b>
<b>Şekil 4.7</b> 1300 °C de 2 saat sinterlenmiş bir ROX peletine ait 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	<b>37</b>
<b>Şekil 4.8</b> 1400 °C de 2 saat sinterlenmiş bir ROX peletine ait 2300 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	<b>37</b>
<b>Şekil 4.9</b> 1400 °C de 16 saat sinterlenmiş bir ROX peletine ait 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü .....	<b>38</b>
<b>Şekil 4.10</b> 1500 °C de 2 saat sinterlenmiş bir ROX peletine ait 1700 kat büyütülmüş SEM görüntüsü .....	<b>38</b>
<b>Şekil 4.11</b> 1600 °C de 2 saat sinterlenmiş bir ROX peletine ait 4500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü .....	<b>39</b>
<b>Şekil 4.12</b> 1700 °C de 2 saat sinterlenmiş bir ROX peletine ait 3 farklı büyütmede alınan SEM görüntüleri.....	<b>39</b>
<b>Şekil 4.13</b> 1600 oC de 2 saat sinterlenmiş ROX peletlerine ait 5 bileşenli geniş alanlı faz analizleri.....	<b>40</b>
<b>Şekil 4.14</b> 1600 °C de 2 saat sinterlenmiş ROX peletlerine ait 5 bileşenli dar alanlı faz analizleri.....	<b>40</b>

<b>Şekil 4.15</b> 1700 °C de 2 saat sinterlenmiş ROX peletlerine ait 5 bileşenli dar alanlı faz analizleri.....	<b>41</b>
<b>Şekil 4.16</b> 1700 °C de 2 saat sinterlenmiş ROX peletlerine ait 5 bileşenli geniş alanlı faz analizleri.....	<b>41</b>
<b>Şekil 4.17</b> 1400 °C de 16 saat sinterlenen bir ROX peletine ait boyut değişimi eğrisi (Bu çalışma).....	<b>42</b>
<b>Şekil 4.18</b> 1200, 1250, 1300, 1400 °C sıcaklıklarda 4 ya da 16 saat sinterlenen ROX peletlerine ait boyut değişimi eğrileri (Yaylı ve diğ. 2012).....	<b>43</b>

## SEMBOL LİSTESİ

<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	: Korundum
<b>BSI</b>	: Geri saçılan elektron görüntüsü
<b>Ce</b>	: Seryum
<b>CSZ</b>	: Kalsiyum ile stabilize edilmiş zirkonyum
<b>ÇNAEM</b>	: Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi
<b>FBR</b>	: Hızlı üretken reaktör
<b>IMF</b>	: İnört matris yakıt
<b>LWR</b>	: Hafif sulu reaktör
<b>MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	: Spinel
<b>MOX</b>	: Karışık oksit yakıt
<b>Mo</b>	: Molibdenyum
<b>Pu</b>	: Plütonyum
<b>ROX</b>	: Kaya tipi oksit yakıt
<b>SEI</b>	: İkincil elektron görüntüsü
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskobu
<b>XRD</b>	: X ışını difraktometresi
<b>Y</b>	: İtiryum
<b>YSZ</b>	: İtiryum ile stabilize edilmiş zirkonyum
<b>Zr</b>	: Zirkonyum

## ÖZET

### KAYA TİPİ OKSİT NÜKLEER YAKITLARIN FİZİKSEL KARAKTERİZASYONU

Hafif sulu reaktörlerde yakıt olarak kullanılan  $UO_2$  in geri çevrimi ve de nükleer silahsızlanma anlaşmalarının sonucunda büyük miktarda plütonyum açığa çıkmış ve çıkmaktadır. Açığa çıkan plütonyumu yine hafif sulu reaktörlerde yakıt olarak tekrar kullanıp doğrudan doğruya nihai depolamaya göndermek için kaya tipi oksit nükleer yakıtlar (ROX) geliştirilmiştir. Bu yakıtlardan istenen özellikler, içeriğindeki plütonyumun büyük bir kısmını yakabilmeleri ve kalan plütonyumu ise herhangi bir riske yol açmamak için (nükleer bomba üretimi ve toprak ya da su kaynaklarına karışma gibi) kullanılmış yakıttan ayrılmasını imkansız hale getirmeleridir. Bu amaçla Mg, Al, Y, Zr gibi doğada taşların yapısında binlerce yıl bozunmadan durabilen mineraller bu yakıtlarda inört matris olarak kullanılabilir. Pu bunların katı çözeltilisinde bir kez bağlandığında artık tekrar geri dönüştürmek mümkün olmayacaktır. Ayrıca bu yakıtlarda başlangıçtaki plütonyumun %70-80 arasındaki kısmını yakmak mümkündür. Böylelikle başlangıçta yakıtın içinde bulunan Pu en aza indirilip kalan kısmı da bertaraf edilmiş olacaktır. İşte bu özelliklerinden dolayı ROX yakıtları (diğer adıyla IMF, inert matrix fuel) dünyadaki Pu stoğunu azaltmak ya da en azından dengede tutmak için iyi bir aday olarak görünmektedir.

Bu çalışmada  $ThO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $Al_2O_3$  ve MgO tozları karıştırılarak kaya tipi oksit yakıt (ROX) peletleri elde edilmiştir. Ce plütonyumu simüle etmek için kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda peletler hava atmosferinde sinterlenmiştir. Sadece bir pelet termomekanik değişimleri gözlemlemek için dilatometrede sinterlenmiştir. Sinterlenen peletlerde X ışını difraktometresiyle (XRD) katıhal incelemeleri, taramalı elektron mikroskopuyla da (SEM) mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Ksilenli nüfuz edici daldırma yöntemi ile tüm peletlerin özkütleleri ve içlerindeki gözeneklilik oranları bulunmuştur.

## SUMMARY

### PHYSICAL CHARACTERIZATION OF ROCK-LIKE OXIDE NUCLEAR FUELS

As a result of reprocessing of  $\text{UO}_2$  used in light water reactors and implementation of nuclear disarmament agreements, large amount of plutonium has revealed. So-called Rock-like Oxide Fuels (ROX) have been developed to reuse this excess Pu in a once-through-then-out (OTTO) open cycle and directly dispose after use. Features desired from these fuels are to have a high Pu burnup and to make it impossible to recover the remaining Pu not to cause any risk such as production of a nuclear bomb or dispersion in the soil and water resources. To achieve this end minerals like Mg, Al, Y, Zr which can be found inside the rocks for thousands of years without important degradation can be used as inert matrix in these fuels. Once Pu is bound within a solid solution of the inert matrix it is practically impossible to recover it. Besides it is possible to consume %70-80 of the Pu inside these fuels. Therefore, Pu inside the fresh fuel can be minimized and the rest can be disposed safely without needing reprocessing. Due to these reasons ROX fuels or in another saying IMFs (inert matrix fuels) seems to be the the best candidate to stabilize, if not reduce, the Pu stockpile globally.

In this study  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{MgO}$  powders were mechanically mixed. Ce was used to simulate Pu. This mixture was pressed into pellets and these pellets sintered in high temperature under air atmosphere. But one pellet was sintered in dilatometer to see the thermomechanical changes. Solid state studies of sintered pellets were done by an X ray diffractometer (XRD), microstructure studies by a scanning electron microscope (SEM). Densities and porosities of sintered pellets were found by penetration immersion method.

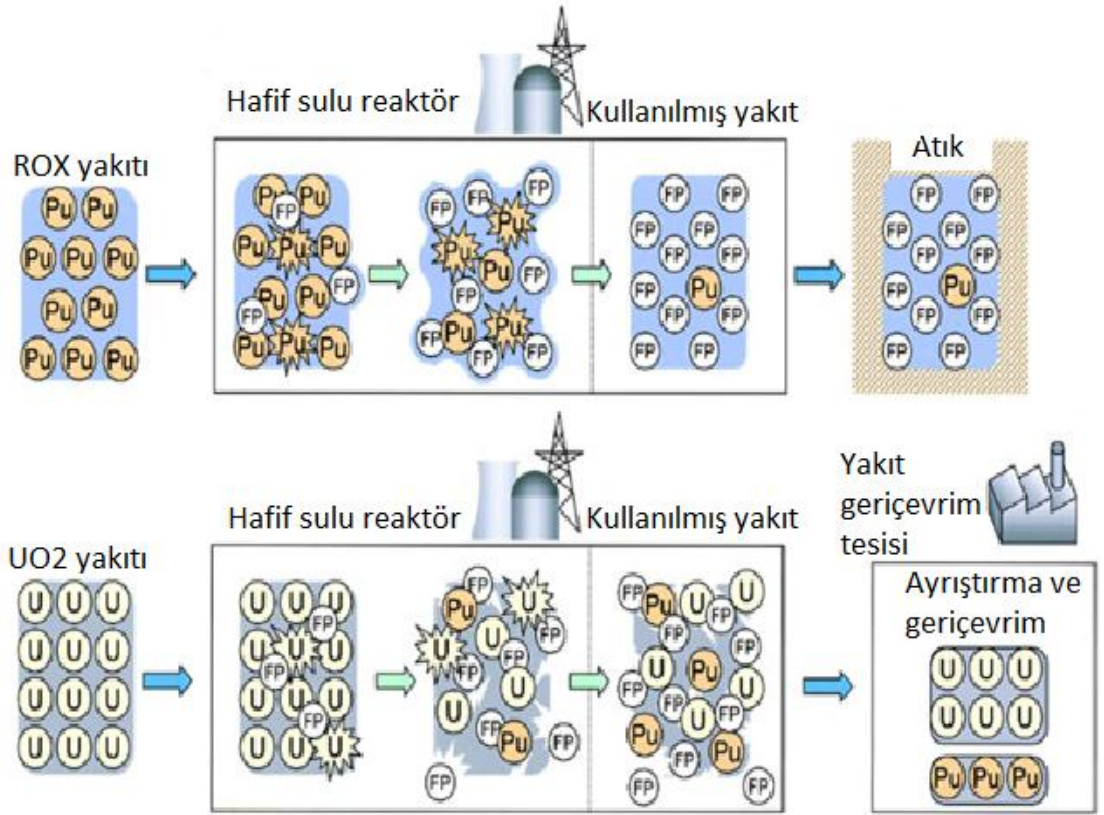
## 1. GİRİŞ

OECD/NEA tarafından hazırlanan Altıncı Global Fisil Madde Raporuna göre 2011 yılı itibariyle tüm dünyada açığa çıkan Pu-239 un yaklaşık 500 ton olduğu tahmin edilmektedir. Bunun yarısı nükleer silahsızlanma anlaşmaları sonucunda sökülen savaş başlıklarından diğer yarısı ise nükleer güç santrallerinden açığa çıkan kullanılmış yakıtların geri dönüştürülmesinden gelmektedir. Bu plütonyum stoğu FBR tipi reaktörlerin kullanımı düşüncesinden vazgeçilmesi sonucu gittikçe artmıştır. İşte bu nedenle mevcut reaktörlerde büyük çaplı bir modifikasyona gerek duymaksızın eldeki gittikçe artan plütonyum stoğunu azaltabilmek için yeni bir tür yakıt geliştirme ihtiyacı doğmuştur.

Bu yakıtlar, fisil maddeyle reaksiyona girmeyen ve reaktörde ısınlanma sonucunda fisyon ürünü üretmeyen inört madde içerdiği için IMF (inert matrix fuel) olarak adlandırılmıştır. Araştırma geliştirme çalışmaları 90'lı yılların sonunda başlamış ve halen devam etmektedir.

Bugüne kadar MOX (mixed-oxide fuel) tipi yakıtların hafif sulu reaktörlerde kullanımı plütonyum stoğunu azaltmak için pratik bir yol olarak görülmüştü. Ancak bunun çok da etkili bir yol olmadığı anlaşıldı. Çünkü reaktörde yakıt olarak saf MOX [(U, Pu)O<sub>2</sub>] kullanıldığında içeriğindeki plütonyumun ancak %30 u yanabilmektedir. Ayrıca saf MOX tipi yakıtı hafif sulu reaktörlerde yakıt olarak kullanabilmek için çok ciddi modifikasyonlara ihtiyaç vardır. Diğer taraftan reaktör kalbinde modifikasyona gerek duymadığı için çoğunlukla tercih edilen kısmi MOX kullanımında (1/3 MOX+2/3UO<sub>2</sub>) ise yakıt yandıktan sonra başlangıçtakinden bile daha fazla plütonyum açığa çıkmaktadır. Bu ise eldeki plütonyum stoğunu eritmek açısından bakıldığında istenen bir durum değildir.

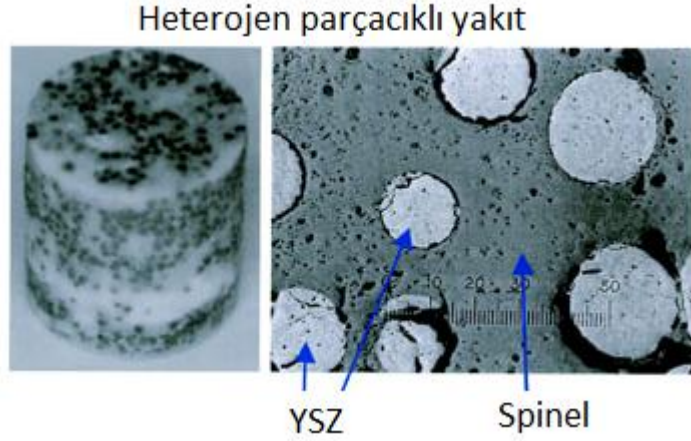
IMF kullanıldığında ise yakıt içindeki plutonyumun %70-80 i yakılabilmektedir. (Şekil 1.1) Ayrıca kullanılan inert malzeme ( $MgAl_2O_4$ ,  $Al_2O_3$  ya da YSZ) ve taşıyıcı madde ( $ThO_2$ ) sayesinde kullanılan IMF yakıtları fiziksel ve kimyasal olarak son derece kararlı bir yapıda oldukları için reaktörde tek bir kez yandıktan sonra doğrudan nihai depolamaya gönderilebilir. Bu yüzden bu yakıtlara daha çok *kaya tipi nükleer yakıt* anlamında ROX (rock-like oxide fuel) denilmektedir.



**Şekil 1.1** ROX ve UO<sub>2</sub> yakıtlarının şematik geri çevrimi. Kullanılmış ROX yakıtları kararlı bir yapıya sahip olduğu ve düşük oranda fisil madde içerdiği için geri çevirmek gereksizdir (Yamashita ve diğ., 2001 ).

ROX yakıtları IMF türü yakıtlardır ve bileşiminde mineral tipi bileşikler vardır. Bunlar: YSZ (İtriyum ile stabilize edilmiş zirkonyum), spinel ( $MgAl_2O_4$ ) ve korundum ( $Al_2O_3$ ) gibi bileşiklerdir ki, hem fiziksel hem de kimyasal olarak son derece kararlı yapıdadırlar (Şekil 1.2). Plütonyum YSZ fazı ile katı bir eriyik içinde bir kez birleştiğinde pratik

olarak plütonyumu bu yapı içinden ayırmak mümkün değildir. Bu da plutonyumun silah amaçlı kullanımını engellemek açısından istenen bir sonuçtur.



**Şekil 1.2** YSZ + MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kullanılarak elde edilen bir Pu-ROX peleti(Yamashita ve diğ., 2001 )

İkinci bölümde ROX yakıtları ile ilgili yapılan araştırma geliştirme çalışmalarına ve bunlardan elde edilen sonuçlara ve ortaya çıkan literatüre ayrıntılı şekilde yer verilmiştir.

Üçüncü bölümde ROX peletlerinin elde edilmesinde ve karakterizasyonunda kullanılan teknikler, ekipmanlar ve cihazlarla ilgili bilgiler verilmiştir.

Dördüncü bölümde ise elde edilen ölçüm ve analiz değerleri ve diğer çıktılar verilmiştir.

Beşinci bölümde ise elde edilen çıktılar ışığında kendi ürettiğimiz peletlerin fiziksel nitelikleri değerlendirilmiş ve literatürle uyumluluklar ve farklılıklar yorumlanmıştır. Ayrıca bu çalışmayı desteklemek ve ROX yakıtlarının mükemmel bir karakterizasyonunu yapmak için bundan sonra yapılması düşünülen/gereken çalışmalarla ilgili önerilerde bulunulmuştur.



## 2. GENEL KISIMLAR

Tarihi süreçte hafif sulu reaktörlerden (LWR, light water reactors) doğan plütonyumun hızlı doğurgan reaktörlerde (FBR, fast breeder reactors) yakılarak nükleer yakıt çevrimi içine alınması düşünülmüştü. Ancak bazı nedenlerle, FBR reaktörlerinin kullanıma alınması gerçekleştirilemedi ve bu da LWR reaktörlerinde kullanılan UOX den (uranyum oksit) açığa çıkan plütonyum stoğunun nasıl bertaraf edileceği sorusunu gündeme getirdi. Tüm dünyada reaktörlerden deşarj edilen yakıtlardaki plütonyum miktarı yıllık 70-75 ton civarındadır. 2003 yılının sonu itibariyle sivil kullanımlardan bugüne kadar açığa çıkan plütonyum miktarı, kullanılmış yakıttan ayrılmış ya da ayrılmamış ayrımı yapılmaksızın 1600 tondur (Albright ve Kramer, 2004). 2012 yılı sonu itibariyle düşünersek bu rakamın 2200 ton civarında olduğu tahmin edilebilir. Ayrıca nükleer savaş başlıklarından sökülen 250 ton civarındaki plütonyumu da bu hesaba katarsak dünya genelinde 2500 tona yakın bir Pu stoğu bulunduğusonucuna varırız.

Şu anda plütonyum MOX olarak reaktörlerde kısmen tekrar kullanılmaktadır. Dünyadaki reaktörlerin yaklaşık %10 u MOX yakıtlarını 1/3 MOX + 2/3 UOX olarak kullanma lisansına sahiptir. Fakat MOX yakıtı kullanarak plütonyum tüketimi mevcut stokları sabit tutmaya yetmemektedir. Bu yüzden Pu yönetimi için alternatif yollar üzerine çalışılmaktadır. Bu çalışmalar OECD nin Pu yönetimi raporunda anlatılmıştır (OECD/NEA, 2003).

Pu yönetimiyle ilgili 3 strateji takip edilebilir:

1. Plutonyumu yakıt olarak kullanan FBR tipi reaktörlere geçmek.
2. FBR tipi reaktörlere geçişteki belirsizlik dolayısıyla LWR tipi reaktörlere devam edileceğinin öngörülmesi, dolayısıyla artan Pu stoğunu dengede tutmak

için Pu tüketimini artırıcı LWR tipi reaktörlere uyumlu yeni tür yakıtlar geliştirmek.

3. Nükleer enerjiden vazgeçileceği öngörüsüyle eldeki plütonyumu herhangi bir şekilde kullanma imkanı olmayacağından plütonyumu çeşitli yöntemlerle fiziksel ve kimyasal olarak koşullandırıp nihai olarak depolamak.

1. ve 3. stratejilere kısa ve orta vadede geçilmesi muhtemel görülmediğinden ve konunun aciliyetinden dolayı 2. strateji orta vadede en uygun yol olarak görünmektedir. Bu çalışmada LWR tipi reaktörlerde kullanılmak üzere üretilen toryum yada inört matris tabanlı plütonyumlu yakıtlar ele alınmıştır. Bu yakıtların özelliği uranyum içermemeleri dolayısıyla reaktörde ısınma sırasında Pu üretimi gerçekleşmemesidir. Bu özellik bu tür yakıtların Pu tüketim oranı açısından tercih edilebilir olmasını sağlar. Bahsi geçen yakıtların taşıyıcıları ya da matrisleri toryum tabanlı ya da inört olabilir. Aşağıda bununla ilgili bilgi verilecektir.

## **2.1. ROX (IMF) YAKITLARI İLE MOX YAKITLARININ KARŞILAŞTIRILMASI**

Karşılaştırma yapacağımız MOX yakıtı uranyum oksit ve plütonyum oksit karışımıdır. Genelde MOX yakıtları %7 Pu içerirler. Bunun %65 i fisil plütonyumdur. Doğal uranyum ya da fakirleştirilmiş uranyum ise plütonyumun taşıyıcısıdır. Reaktörde yakıt olarak MOX kullanıldığında uranyumun nötron yakalaması sonucu yeni plütonyumlar oluşur. %30 MOX yüklenmiş bir reaktörde Pu üretimi ve bölünmesi birbirini dengelemiştir (Tablo 2.1). Net Pu tüketimi, %100 MOX yüklendiğinde 62 kg/TWhe ye yükselir. Bu da 1000 MW güce sahip bir nükleer güç santrali için yılda 500 kg Pu tüketimine karşılık gelir.

**Tablo 2.1** Farklı yakıt yüklemelerinde Pu ve Aktinit (MA) tüketim oranlarının karşılaştırılması

Reaktör tipi	Net tüketim oranı (kg/TWhe)		Referanslar
	Pu	MA	
LWR, %100 UOX	-25	-5	OECD/NEA (2002, s.70)
LWR, %30 MOX	1	-9	OECD/NEA (2002, s.70)
LWR, %100 MOX	62	-18	OECD/NEA (2002, s.70-71)
LWR, %100 Th/Pu	115	-9	Phlippen ve diğ.. (2006)
LWR, %100 Pu-IMF	142	-23	Akie ve diğ. (1999)

Daha fazla Pu tüketimi elde etmek için MOX içindeki uranyum inört matris ya da toryumla değiştirilmelidir. İnört matrisle değiştirildiğinde Pu-IMF (ROX), toryumla değiştirildiğinde ise Th/Pu türü yakıt elde edilmiş olur. Aşağıda her ikisinden de bahsedilecektir.

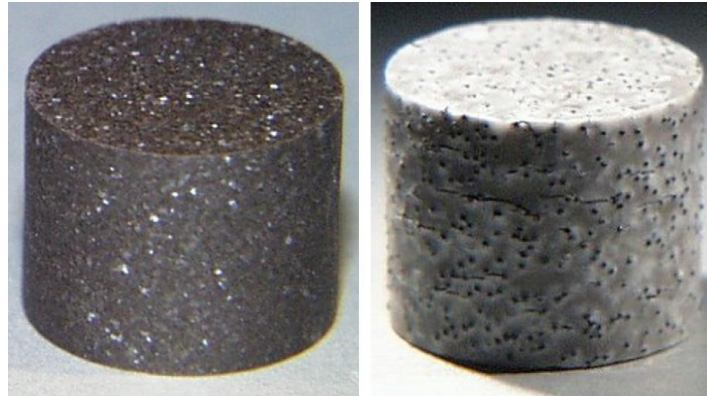
Şunada dikkat edilmelidir ki, Pu-IMF ya da Th/Pu kullanımıyla gittikçe artan Pu tüketimi neptünyum, amerikyum ve kuryum başta olmak üzere MA üretiminin artmasına yol açar.

## 2.2. PU-IMF (ROX YAKITLARI)

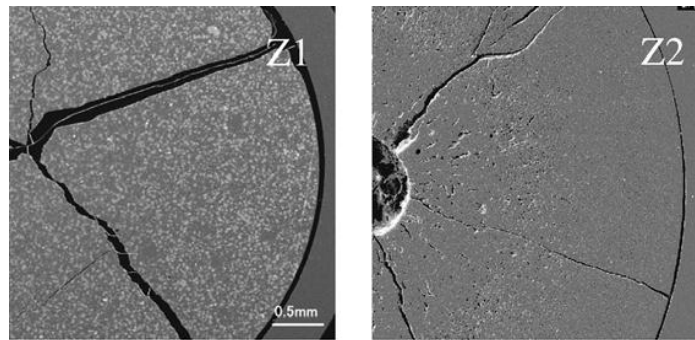
MOX yakıtlarında plütonyumun taşıyıcısı uranyum iken Pu-IMF yakıtlarında taşıyıcı inört matris bir malzemedir. Bu inört malzemeler nötron tesir kesit alanı çok düşük olan bileşiklerdir. Zr, Mg, Al gibi kimyasal elementler inört matris bileşikleri oluşturan malzemelerdir. Magnezyum-alüminyum spinel ( $MgAl_2O_4$ ) ve zirkonya ( $ZrO_2$ ) bileşiklerinin inört matris olarak kullanılmaya elverişli olup olmadığını anlamak için bir çok çalışma yapılmıştır. Olumlu sonuçlar alınmıştır. Her iki matrisinde nitrik asit içinde çözünmediği dolayısıyla içinde bağlı bulunan plütonyumun geri dönüşümünü neredeyse imkansız hale getirdiği görülmüştür. Zaten Pu-IMF yakıtlarının geliştirilmesindeki amaç yakıt içindeki plütonyumun büyük kısmını yakıttan sonra kalan miktarın geri

dönüşümünü pratik olarak imkansız hale getirerek başka işleme gerek kalmaksızın (camlaştırma, transmutasyon vs.) nihai depolamaya göndermektir. Bu yüzden Pu-IMF yakıtlarının jeolojik koşullarda uzun dönemdeki kararlılığı ve düşük sızdırma (leaching) oranına sahip olması önemlidir. U-IMF yakıtlarıyla yapılan kıyaslamalar Pu-IMF yakıtlarında plütonyumun inört madde içinde tutunmasının uranyuma göre daha iyi olduğunu ancak aktinitlerin (özellikle neptünyum ve amerikyum) sızdırma oranlarının beklenenden yüksek olduğunu göstermiştir (Kuramoto ve diğ., 2003).

Değişik tiplerde IMF yakıtları üzerinde çalışılmıştır. Bunlar: Fisil plütonyum parçacıklarının inört matris içinde gömüldüğü *heterojen parçacıklı yakıtlar*(Şekil 2.1) (inört matris olarak  $MgAl_2O_4$  kullanılmaktadır)ve plütonyumun inört matris içinde katı çözelti oluşturduğu *homojen yakıtlardır*(Şekil 2.2)(inört matris olarak  $ZrO_2$ kullanılmaktadır).



**Şekil 2.1** (Z, Y, Pu, U)  $O_2 + MgAl_2O_4$  den yapılan Pu-IMF peletleri. Sağdaki peletlerde küçük çatlaklar ve yüzeyden çıkan mikro kürecikler görülmektedir (Schram ve diğ., 2003).



**Şekil 2.2** YSZ fazının U, Pu içinde katı eriyik oluşturduğu homojen yakıt peletleri (Nitani ve diğ., 2008).

### **2.3. PLÜTONYUM/TORYUM YAKITLARI**

Toryumun kendisi fisil madde olmadığı için toryum tabanlı yakıt kullanılırken yakıtta fisil madde ilave etmek gereklidir. Uranyum bu amaçla kullanılabilir. (Th, U)OX ler üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Fakat (Th, Pu)OX lerle ilgili veriler sınırlıdır (Bakker ve diğ., 1997).

PuO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub> ile katı çözeltileri oluşturur. (Th, Pu)OX peletleri PuO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub> tozları karıştırılarak toz metalürjisi yöntemiyle üretilebilir. (Th, Pu)OX peletlerini üretmek için gereken radyolojik korunma ekipmanları standart MOX peletlerinin üretiminde kullanılanlarla aynıdır (Gruppelaar and Schapira, 2000). (Th, Pu)OX peletlerine geri dönüştürülmüş uranyum ilavesi yapılacaksa gama radyasyonuna karşı çok ciddi korunma tedbirleri alınmalıdır. Çünkü geri kazanılmış uranyumun içindeki U-232 izotopunun bozunum zincirinde Tl-208 gibi çok güçlü gama yayıcı kız izotoplar vardır.

### **2.4. ARAŞTIRMA GELİŞTİRME ÇALIŞMALARI**

Plütonyumun inört matris tabanlı ya da toryum tabanlı yakıtlarda kullanımıyla ilgili uluslar arası programlar devam etmektedir. Bu programlarda yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlara aşağıda yer verilmiştir.

Japonya'daki Pu-IMF yakıt programı ROX yakıtlarının üretimi ve testleri üzerine yoğunlaşmıştır. Burada temel kavram LWR reaktörlerinden açığa çıkan fazlalık plütonyumu tek seferde % 100 e yakın oranda yakıttan sonra güvenli bir şekilde elden çıkarmaktır. Bunun için ROX yakıtları düşük sızdırma oranı (low leaching rate) göstermelidir dolayısıyla da suda çözünmemelidir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (spinel) and ZrOX (zirconia) gibi çeşitli inört matris malzemeler UOX eklenerek ya da eklenmeden nötron ışınlama testlerine tabi tutulmuştur. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spineli için yüksek sıcaklıklarda kristal yapıda bozulmalar ve yeni yapıların oluştuğu gözlenmiştir (Yamshita ve diğ., 2002). Bu durum çalışma sıcaklığı katı sınırlamalarla kontrol edilemeyecekse inört malzeme için istenen bir özellik değildir. Bu çalışmalarda kullanılacak inört malzeme için en umut verici aday YSZ olarak görülmektedir. Fakat YSZ nin ısı iletkenliğini artırmak için bazı bileşiklerin ilavesi gerekmektedir.

Idoho Ulusal Labaratuvarındaki çalışmada (Medvedev ve diğ., 2006) zirconia tabanlı yakıtların ısı iletkenliğini yükseltmek için  $\text{PuO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MgO}$  bileşimi üzerinde çalışılmıştır.  $\text{PuO}_2$  ve  $\text{ZrO}_2$  her ikisinin de  $\text{MgO}$  içinde çözünmediği ve  $\text{MgO}$  in yakıtın ısı iletkenliğini düzelttiği görülmüştür.

Paul Scherrer Entitüsündeki araştırmacılar ise plütonyum-erbiyum-zirkonyum oksit türü bir yakıt üzerine yoğunlaşmıştır. Bu yakıtta zirkonyum oksit taşıyıcı inört matris olarak kullanılmış,erbiyum ise yakıtın reaktörde yanarken burnup salınımını (reduction of reactivity swing by addition of burnable poison) dengede tutmak için kullanılmıştır. Avrupa'da zirkonyum tabanlı Pu içeren yakıtlarda üç farklı ışınlama testi yapılmıştır (Hellwig ve diğ., 2006). Bu ışınlamalardan ikisi (IFA-651 ve IFA-652) Halden Malzeme Test Reaktöründe gerçekleştirilmiş. Bunlardan birisi YSZ tabanlı IMF, diğeri de CSZ tabanlı IMF üzerinde gerçekleşmiştir. Bu deneylerde amaç yakıtların ısı karakteri, yanma sonucunda yapıdaki bozulmalar, fizyon gazlarının çıkışı ve LWR reaktörlerindeki ışınlama koşullarında yakıttaki şişmeler üzerinde bilgi elde etmektir. Üçüncü ışınlama ise Petten'deki Yüksek Akı Reaktöründe yapılmıştır. $\text{ZrO}_2$  tabanlı ve zirkonyumun  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  içinde homojen ve heterojen biçimde dağılım gösterdiği farklı türde Pu-IMF yakıtları test edilmiştir. Bu deneyin amacı ışınlama sonucunda plütonyumun %50-60 arasındaki bir kısmı yandığında yakıttaki şişme, bütünlüğünü koruma ve fizyon gazlarının çıkışını gözlemlemektir. Sonuç olarak  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  tabanlı zirkonyumun homojen dağılım gösterdiği peletlerde ticari olarak kabul edilemez düzeyde şişme görülmüştür. Zr heterojen olarak dağıldığında ise iyi sonuçlar alınmıştır. Zr tabanlı yakıtlarda ise çok iyi sonuçlar alınmıştır. Işınlamanın başlarında yakıtta yoğunlaşmalar görülmüştür. Bu durum üretim aşamalarındaki iyileştirmelerle düzeltilebilir (Hellwig ve diğ., 2005).

Fransa'nın takip ettiği strateji ise 2020 den itibaren 3. nesil EPR (European Pressurized Water Reactors) reaktörlerine, 2040 itibariyle de 4. nesil reaktörlere geçmektir. Bu senaryoya göre kısa vadede MOX yakıtlarının veriminin artması için %8.65 e kadar plütonyum kullanımına gerek olacaktır. Orta vadede (2040 itibariyle) ise FBR reaktörlerinde MOX yakıtları ile yüklemek için plütonyuma ihtiyaç olacaktır. Nihai

olarak ta üretilen tüm Pu FBR reaktörlerinde 100 yıl içinde yakılarak Pu stoğu kademeli olarak sıfıra inecektir (Tinturier ve diğ., 2005). Fransa Atom Enerjisi Komisyonu (CEA) net Pu tüketim oranını optimize eden yenilikçi bir reaktör kalbi tasarlamıştır. APA (Advanced Plutonium Assembly) adı verilen bu tasarımda  $UO_2 + (Pu, Ce)Ox$  yakıt olarak kullanılacaktır. Ancak şu anda yürürlükte olan strateji ile APA yerine 3. nesil EPR reaktörlerine daha sonra da 4. nesil FBR reaktörlerine geçilmesi düşünülmektedir.

Avrupa konseyinin 6. Çerçeve Programında plütonyumun ısıl sistemde yakılarak bertaraf edilmesini öngören LWR Deputy Programı başlatılmıştır. Bu proje kapsamında değişik tiplerde Pu-IMF yakıtları test edilecektir. Yakıtın ısıl iletkenliğini düzeltmek için molibden ve paslanmaz çelik gibi metaller kullanılmaktadır. CerMet (seramikmetal) olarak adlandırılan bu yakıtlar Avrupa'daki iki ayrı laboratuarda üretilecek, ışınlama deneyleri ise Belçika Mol'deki BR-2 Reaktöründe yapılacaktır. Mo-CerMet yakıtlarının nötronik özelliklerini iyileştirmek için molibden içindeki nötron yutucu Mo-95 izotopu seyreltilmektedir (Bakker ve diğ., 2004).

Th/Pu yakıtları ile ilgili uluslar arası çalışmalar arasında Brezilya-Almanya işbirliği ile yapılan çalışmalar göstermiştir ki Th/Pu türü yakıtlar kullanılarak başlangıçtaki plütonyumun %75 ini yakmak mümkündür. Ayrıca standart bir basınçlı su reaktöründe (PWR, Pressurized Water Reactor) Th/U yakıldığı gibi kalp ve reaktör tasarımında herhangi bir değişikliğe gerek kalmadan ve reaktörün güvenlik ölçütlerini olumsuz etkilemeden Th/Pu yakıtları bu tür bir reaktörde kullanılabilir. Th/Pu yakıtları yüksek plütonyum yakma oranı bakımından avantajlıdır. Toryumlu yakıtların üretimi konusunda yeterli bilgi ve tecrübe vardır fakat geri dönüşümü konusundaki çalışmalar ve veriler sınırlıdır.

Hindistan'da toryum tabanlı yakıtlarla ilgili bir çok çalışma yapılmıştır. (Th, Pu)OX yüklü bir yakıt demeti CIRUS reaktöründe test edilmiştir. Demetin başarı ile ışınlanması sonucu 18 MWd/kgHMe bir burnup elde edilmiştir. Hindistan bol miktarda toryum rezervine sahip olduğu için sürdürülebilir ve kapalı bir toryum tabanlı yakıt çevrimi programını uygulamayı hedeflemektedir. Bu döngüyü sürdürülebilir kılmak için ilk adım Th-232 den yeterli miktarda U-233 fisil izotopunu üretebilmektir. Bunu

gerçekleştirebilmek için PWR türü reaktörler ön plana çıkmaktadır. Çünkü bu reaktörlerde Th-232 nin U-233 e verimli şekilde dönüşümü gerçekleşmektedir.

**Tablo 2.2** Japonya’da ve Avrupa Birliği’nde gerçekleşen ROX yakıtları ışınlama deneyi sonuçlarının karşılaştırılması(Nitani ve diğ., 2008)

Yakıt	Tipi	Fisil madde yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	Maks. Lineer Güç (kW/m)	Maks. Yakıt sıcaklığı (K)	Burnup (kWg/cm <sup>3</sup> )	Aktinit üretimi (%)	Fizyon gazı salınımı (%)	Şişme (%)	
<b>JAPONYA</b>									
Z1	(U,Zr,Y)O <sub>2</sub>	s	0.40	15.2	1580	59	3.7	2.4	<4.0
Z2	(U,Zr,Y)O <sub>2</sub>	s	0.48	27.7	1960	275	12.0	5.0	5.6
SD1	(U,Zr,Y)O <sub>2</sub>	mad	0.56	25.4	1850	100	4.1	38	5.5
SD2	(U,Zr,Y)O <sub>2</sub>	mad	0.48	23.3	1360	248	10.8	41	7.2
SB	(U,Zr,Y)O <sub>2</sub>	mid	0.56	26.0	2080	103	4.2	22	10.2
CD1	(U,Zr,Y)O <sub>2</sub>	mad	0.57	27.9	1930	105	4.2	22	4.3
CD2	(U,Zr,Y)O <sub>2</sub>	mad	0.48	22.8	1350	245	10.7	88	4.7
CB	(U,Zr,Y)O <sub>2</sub>	mid	0.57	22.7	1830	88	3.6	8	5.7
<b>AVRUPA BİRLİĞİ</b>									
IFA-651	(Er,Y,Pu,Zr)O <sub>2</sub>	s	0.75	38.9	2175	217	–	18	–
	(Er,Y,u,Zr)O <sub>2</sub>	s	0.75	34.1	1945	315	–	32	–
	(Er,Y,Pu,Zr)O <sub>2</sub>	s	0.60	32.2	2285	278	–	34	–
OTTO	(Er,Y,Pu,Zr)O <sub>2</sub>	s	0.37	19.8	1790	176	–	9.2	–
	(Y, Pu,U,Zr)O <sub>2</sub>	s	0.34	20.0	1775	178	–	6.1	0.2 ± 0.6
	(Er,Y,Pu,Zr)O <sub>2</sub>	mid	0.32	15.6	1075	144	–	0.1	2.7 ± 0.6
	(Y, Pu,U,Zr)O <sub>2</sub>	mid	0.31	15.2	1040	136	–	–	5.1 ± 0.6
	(Er,Y,Pu,Zr)O <sub>2</sub>	mad	0.31	15.0	1135	142	–	4.3	1.0 ± 0.6
	(Y, Pu,U,Zr)O <sub>2</sub>	mad	0.30	14.8	1085	133	–	6	1.3 ± 0.6
EFFTRA-T3	UO <sub>2</sub>	mid	0.047	5.1	–	–	19.1	0.1	-0.8 ± 1
	UO <sub>2</sub>	mad	0.049	5.6	–	–	19.7	43	6.5 ± 5.0
EFFTRA-T4	UO <sub>2</sub>	mid	0.19	–	–	–	32.0	–	10.9 ± 1.5

s: tek fazlı yakıt    mad: zirkonyumun büyük parçacıklar halinde (200–250 mikrometre) dağıldığı yakıt tipi    mid: zirkonyumun küçük parçacıklar halinde (<25 mikrometre) bulunduğu yakıt



### 3.MALZEME VE YÖNTEM

Nükleer yakıtların karakterizasyonu ve kalite kontrolleri, üzerinde titizlikle durulması gereken bir konudur. Peletlerin karakterizasyonu fiziksel ve kimyasal olarak gerekli bütün özelliklerinin ışınlamadan önce incelenmesi ile olur. 2. Bölümde bahsedilen ışınlama deneyleri reaktör koşullarına uyumlu ideal ROX bileşimlerini bulmak için yapılmaktadır. Bununla ilgili araştırma geliştirme çalışmaları tamamlandığında ışınlama testlerine gerek duymaksızın ideal bir ROX peletinin sahip olması gereken özellikleri öğrenmiş olacağız. Yapacağımız karakterizasyon çalışmaları ile yakıtların bu özelliklere sahip olup olmadığını kontrol edebileceğiz.

Bu bölümde ROX peletlerinin fiziksel karakterizasyonu için ÇNAEM’ de kullandığımız yöntem, teknik ve cihazlardan ve bu cihazların çalışma prensiplerinden bahsedilecek.

#### 3.1. KULLANILAN MALZEME, YÖNTEM VE CİHAZLAR

Bu çalışmada  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tozlarının mekanik olarak havanda yarım saat elle karıştırılması ile 20 adet ROX peleti üretildi. Bileşenlerin bileşik olarak ve elementel olarak ağırlıkça yüzdeleri aşağıda verilmiştir.

**Tablo 3.1** ROX peletlerini oluşturan bileşiklerin ve elementlerin ağırlıkça yüzde oranları

Bileşenler	Ağırlıkça yüzdeler
$\text{ThO}_2$	50
$\text{CeO}_2$	30
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10
$\text{MgO}$	10
Th	58.7
Ce	21.2
Al	2.7
Mg	1.2
O	16.2

ThO<sub>2</sub>, Toryum nitrat(Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O) tan çöktürülen toryum okzalatin (Th (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) havada 850 °C de 4 saat kalsine edilmesiyle elde edildi. CeO<sub>2</sub>, MgO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Merck firmasından temin edildi.

Karışımlara presleme sırasında sürtünmeyi azaltmak amacıyla binde 4 oranında polivinil alkol (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O) karıştırıldı. Peletler ÇNAEM üretimi mekanik bir preste (Şekil 3.1) 100 MPa basınç altında 6 mm çapında farklı yüksekliklerde ve kütlelerde basıldı.



**Şekil 3.1** Peletleri basmak için kullandığımız el presi

Sinterleme işlemleri Nabertherm marka fırında hava atmosferinde yapıldı. Sinterleme sırasında termomekanik değişimleri gözlemlemek için peletlerden biri 16 saat süreyle 1400 °C de Netzsch marka dilatometrede (Şekil 3.3a) %10 H<sub>2</sub>+ % 90 Ar atmosferinde sinterlendi. Sinterleme sıcaklıklarına dakikada 10 °C hızla çıkıldı. Sinterleme sıcaklıkları ve süreleri aşağıda verilmiştir (Tablo 3.2).

Sıcaklık (°C)	Süre (saat)
1200	2
1200	4
1200	8
1200	16
1300	2
1400	2
1400 (dilatometre)	16
1500	2
1600	2
1700	2

**Tablo 3.2** Sinterleme sıcaklıkları ve süreleri

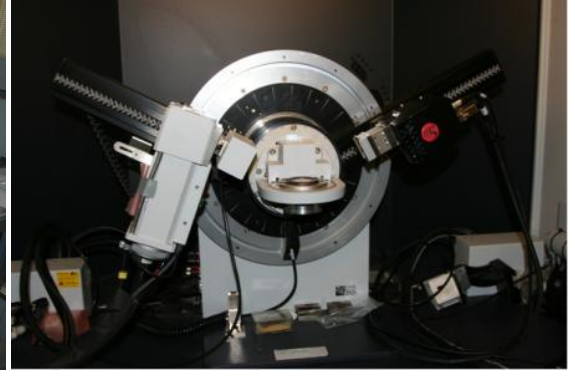


**Şekil 3.2** Sinterlenmemiş (arka sıra) ve sinterlenmiş (ön sıra) ROX peletleri

Sinterlenen peletlerde Bruker marka X ışını difraktometre cihazıyla (Şekil 3.3b) X ışını kırınımı (XRD) analizleri yapıldı. Analizler 20° ile 120° arasında 0,1°/sn tarama hızıyla yapıldı. Mikroyapı incelemeleri ve EDX analizleri JEOL marka taramalı elektron mikroskobu (Şekil 3.3c) ile yapıldı. Tarama 15/20 keV enerjili elektronlarla yapıldı. Görüntüler ikincil elektronların algılanması ile elde edilen SEI-SEM görüntüleridir.



(a)



(b)



(c)

**Şekil 3.3** ÇNAEM’de kullanılan dilatometre (a), X ışını difraktometresi (b) ve taramalı elektron mikroskobu (c)

Özkütle ve gözeneklilik ölçümleri m-ksilenli nüfuz edici daldırma yöntemine göre yapıldı (bkz. TS ISO 9278 standardı, 2002).



Şekil 3.4 Daldırma yöntemiyle özkütle ve gözeneklilik tayini için kullanılan düzenek

ÇNAEM' de fiziksel karakterizasyon için kullandığımız cihaz ve yöntemleri anlattıktan sonra şimdi bunların teorilerine ve çalışma prensiplerine geçiyoruz.

### 3.2 X IŞINI KIRINIMI (XRD) ANALİZİ

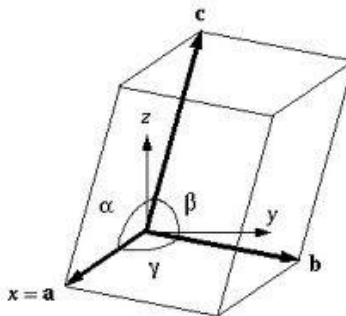
(Casaletto, M. P)

XRD analizi doğal ya da yapay maddelerin kimyasal bileşimi ve kristal örgü yapısı hakkında ayrıntılı bilgi veren tahribatsız bir analiz yöntemidir. X ışını kırınımı numuneye gönderilen X ışınlarının enerji kaybetmeden (esnek çarpışma) yansıma yapması ilkesine dayanır. Kırınım aynı örgü yüzeyine ait atomlardan yansıyan tüm elektromanyetik dalgaların birbirlerini güçlendirir şekilde üstüste binmesi ile elde edilir.

X ışını kırınımının temel prensiplerini daha iyi anlamak için maddelerin kristal yapıları ile ilgili bazı teorik bilgilerden bahsetmek bu aşamada faydalı olacaktır. Katı malzemeleri iki şekilde sınıflandırabiliriz:

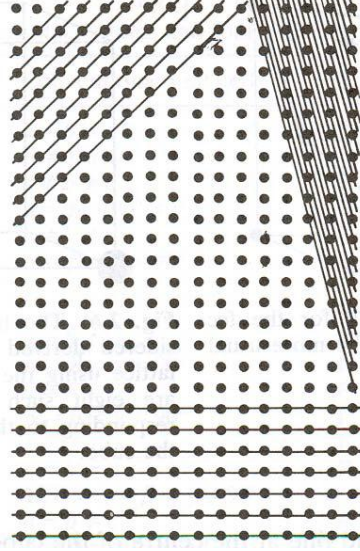
Amorf: Atomlar sıvılardaki düzensiz bulunuşları gibi rastgele bir şekilde malzeme içinde dağınık olarak bulunurlar.

Kristal: Atomlar düzenli bir yapıda dizilmişlerdir. Birim hücre denilen en küçük yapı taşlarından oluşurlar ve bu yapı taşının üç boyutlu tekrarı ile kristaller meydana gelir. Birim hücrenin boyutları  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ve bu  $a, b, c$  nin herhangi bir  $x-y-z$  dik koordinat sistemi ile yaptığı açılar  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  açıları ile gösterilir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 Bir birim hücrenin herhangi bir  $x-y-z$  dik koordinat sistemine göre durumu

Katıların yaklaşık %95 i kristal yapıdadır. Kristal örgü atomların uzayda üç boyutlu düzenli dizilimidir. Bu atomlar öyle dizilmişlerdir ki; malzemenin doğasına bağlı olarak değişen  $d$  aralıklı paralel düzlemler oluştururlar. Bu düzlemlerin üç boyutlu uzaydaki durumu  $h$ ,  $k$ ,  $l$  (Miller indisleri) ile belirlenir. Her bir kristal için bu düzlemler farklı biçimlerde ve kristale özgü  $d$  aralıklarda olabilir. Örneğin aşağıdaki şekilde bir kristale ait 3 farklı tip birbirine paralel düzlemler gösterilmiştir (Şekil 3.6).



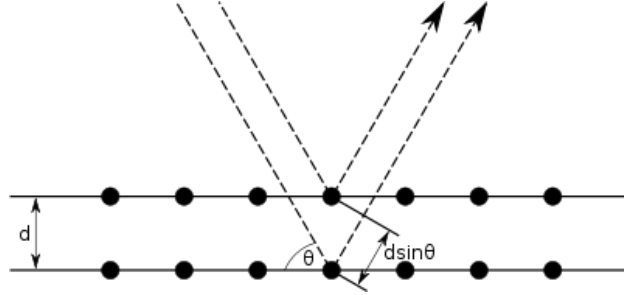
Şekil 3.6 İki boyutlu bir kristal örgü yapısı

Kristallerle ilgili bu bilgilerden sonra X ışını kırınımının hangi durumlarda ve nasıl gerçekleştiğinden bahsedeceğiz.

1912 yılında Maxwell von Laue Kristal katıların atom boyutlarına yakın dalga boyuna sahip X ışınları ile bombardıman edilirse bu X ışınlarının esnek olarak saçılabileceğini fark etmiştir.

Buna göre, gelen X ışınlarının dalga boyu atomlar arası uzaklığa yaklaşık olarak eşitse, kristal örgü yapısına ait bilgiler verecek olan kırınım deseni gözlenebilir.

1913 yılında Bragg, bazı geometrik şartların gerçekleşmesi durumunda numune yüzeyinden saçılan X ışınlarının yapıcı girişimde bulunacağını söylemiştir(Şekil 3.7).



Şekil 3.7 Kırınım olayı ve Bragg Yasası

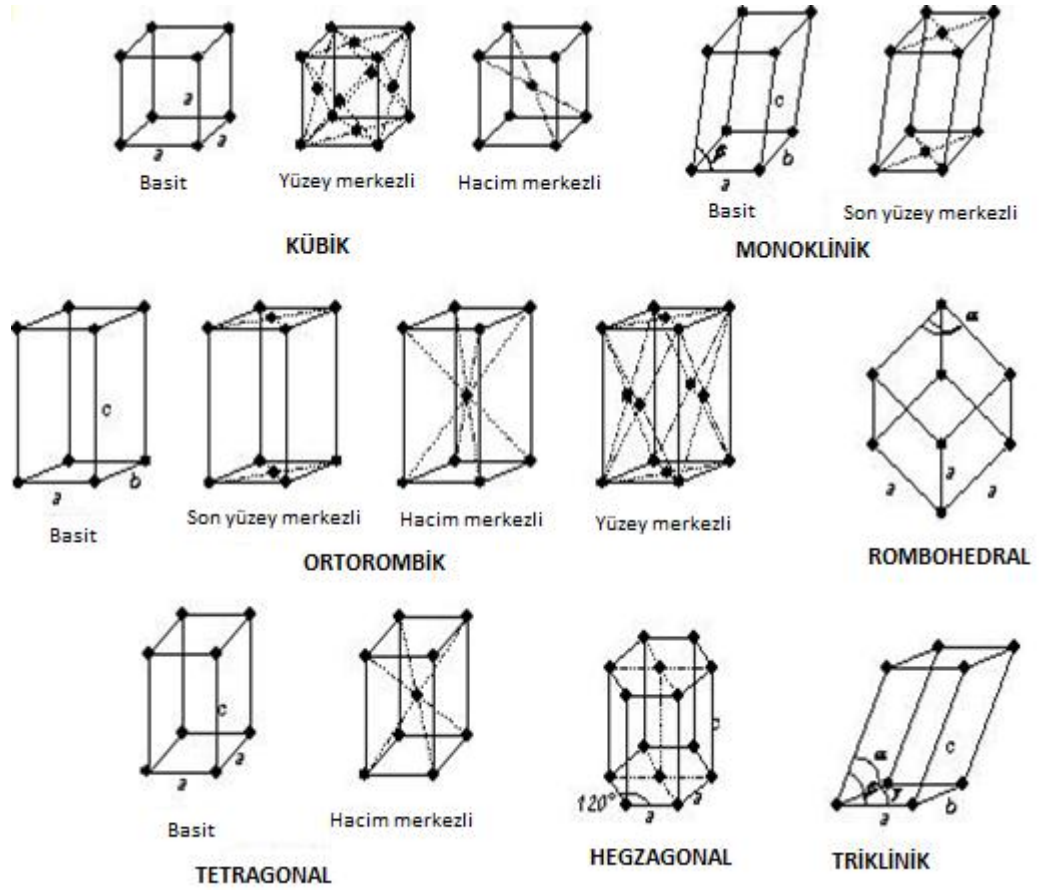
Bragg'a göre yukarıdaki d aralıklı ardışık iki düzlemden yansıyan iki ışın arasındaki geometrik yol farkı ( $2d\sin(\theta)$ ) ışınların dalga boyunun tam katları olduğunda yansıyan ışınlar aynı fazlı olur ve yapıcı girişim gözlenir. Bu olaya Bragg yasası denir (Şekil 3.8).

$$2d\sin(\theta) = n \lambda$$

Şekil 3.8 Bragg Yasası

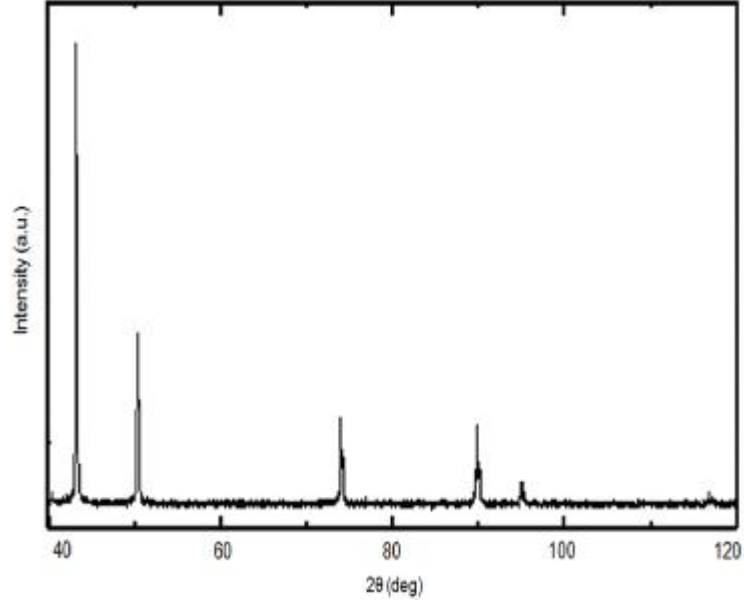
Yukarıdaki formülden ( $\theta$  ve  $\lambda$  biliniyor) atomik düzlemler arası d uzaklığı bulunabilir. Gelen ışının numune yüzeyi ile yaptığı  $\theta$  açısı değiştirilirken farklı  $\theta$  açıları için de yapıcı girişim gerçekleşir. Bu da farklı d uzaklıklarını hesaplamamızı sağlar. Böylelikle kristali oluşturan birim hücreler elde edilmiş olur. Bu yöntemle doğada 14 farklı kristal yapısı olduğu saptanmıştır (Şekil 3.9).





**Şekil 3.9** Bugüne kadar incelenen tüm kristal yapıların birim hücrelerinin yukarıdaki 14 dizilişten birisine uyduğu görülmüştür.

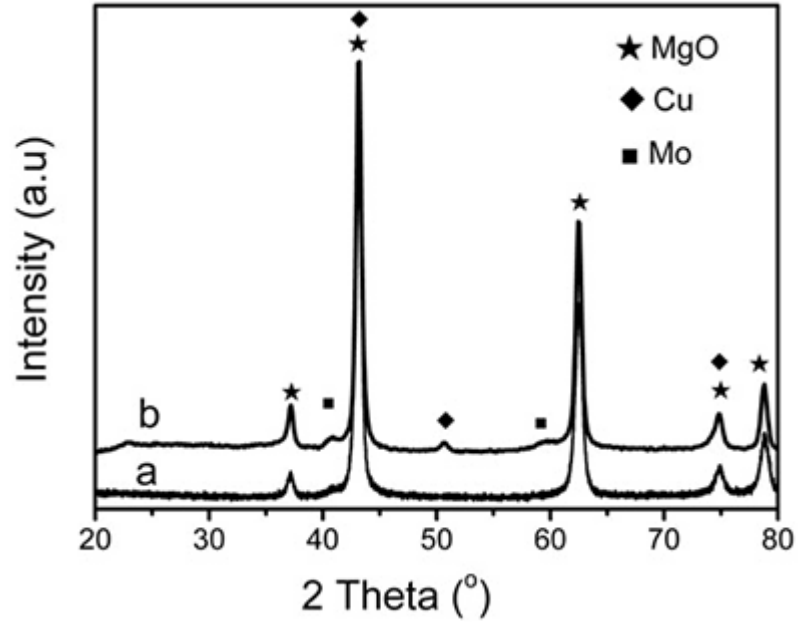
Kırınımın oluştuğu açılarda yansıyan X ışınlarının şiddeti maksimumudur. Bu yansıma açıları her kristal için farklıdır. Dolayısıyla gelen ve yansıyan ışınların doğrultuları arasındaki  $2\theta$  açılarının yansıyan ışık şiddetine göre grafiği çizilirse her kristale özgü ayırt edici bir diyagram elde edilir. Bu diyagram kristalin parmak izi gibi düşünülebilir ve X ışını diyagramı olarak adlandırılır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 Bakır tozlarına ait X ışını kırınımı diyagramı

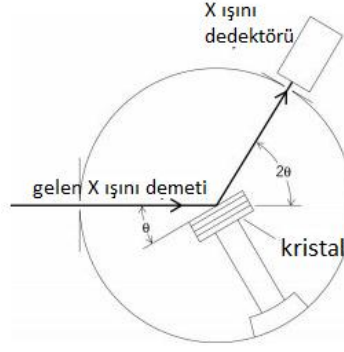
Kırınım deseninin simetrik olması Kristal içindeki atomların periyodik olarak tekrar eden bir dizilişte olduğunun göstergesidir.

Numunede birden çok bileşen olduğunda her bileşenin XRD görüntüsü bağımsız olarak gözlenir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11 MgO, Cu, Mo tozlarının karışımına ait X ışını kırınımı diyagramları

X ışını kırınımı deneyi için bir X ışını kaynağı, incelenecek numune ve kırınımına uğrayan ışınları alacak bir dedektöre ihtiyaç vardır. Bu deneyin gerçekleştiği düzenek difraktometre olarak adlandırılır (Şekil 3.12).



Şekil 3.12 Bir difraktometrenin (XRD düzeneği) şematik gösterimi

Düzeneğin çalışma prensibi kısaca şöyledir: X ışını tüpünde ısıtılan flmandan (genelde tungsten) serbest kalan elektronlar 15-60 kV arasında bir yüksek gerilimde hızlandırılır. Hızlanan elektronlar katotdaki metal hedefe çarptıklarında hedefin cinsine göre karakteristik X ışınları yayınlanır. En yaygın olarak kullanılan hedef malzeme bakırdır. Bakırdan elde edilen X ışınlarının dalga boyu  $\lambda=1.5418\text{Å}$  dur.

Numune yüzeyine düşürülen X ışınlarının dalga boyu sabit tutulurken yüzeyle yaptıkları  $\theta$  açısı değiştirilir. Dedektör de kırınımına uğrayan ışınları alabilmek için (örneğin bir Geiger-Müller tüpü) X ışını tüpüyle aynı miktarda döndürülür. Bragg Yasası'nın sağlandığı açılarda dedektöre yüksek şiddette ışınlar isabet eder. Bu ışınlar dedektör içindeki gazda iyonlaşmaya yol açar. Bu iyonlar hızlandırılarak tüpte bir akım oluşturulur. Elde edilen akım yükseltici ile şiddetlendirilerek algılanabilecek yükseklikte bir sinyale dönüşmesi sağlanır. Bu sinyaller kaydedicide kaydedilir ve böylelikle ışınların gelme doğrultuları ile kırınım doğrultuları arasındaki  $2\theta$  açısının kırınan ışınların şiddetine bağlı kırınım grafiği elde edilir.

Genelde  $2\theta$  açısını  $5^\circ$ - $70^\circ$  arasında değiştirmek numunenin yapısına ait en kullanışlı XRD görüntülerini almak için yeterlidir. Dedektörün tarama hızı çoğunlukla  $2^\circ/\text{dk}$  dir. Dolayısıyla numuneye ait bir XRD görüntüsü almak yaklaşık 30 dk sürer.

Günümüzde 50.000 organik 25.000 inorganik yapıya ait XRD diyagramları standart olarak elektronik kütüphanelerde mevcuttur ([www.scintag.com](http://www.scintag.com)). Dolayısıyla XRD tekniği, bilinmeyen malzemelerin tanımlanmasında ya da özelliği bilinmek istenen malzemelerin karakterizasyonunda kullanılabilecek/kullanılan ideal bir tekniktir.

Malzeme karakterizasyonunda malzeme birden fazla bileşen içeriyorsa her bir bileşenin kendi karakteristik tepe değeri her zamanki yerinde çıkar. Fakat fazlar birbiriyle fiziksel ya da kimyasal bileşik oluşturduysa tepelerin yerleri kayacaktır. Bileşenlerin bir kısmı kaynaşırken bir kısmı olduğu gibi kalmışsa bu durumda hem her bir bileşenin standart tepeleri hem de yeni tepeler görülecektir. Bu tepelerin yüksekliklerinden yola çıkarak bileşenlerin hangi oranda birbiriyle karıştığı analiz edilebilir.

### **3.3. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) ANALİZİ**

(Voutou ve Stefanaki, 2008)

#### **3.3.1. Tarihi Süreç**

Elektron mikroskopları yüksek enerjili elektronlar göndererek bir malzemenin yüzeyini çok hassas olarak incelemeye yarayan aletlerdir. Bu inceleme bize malzemenin yüzey topografisi, morfolojisi (malzemeyi oluşturan parçacıkların şekli ve büyüklüğü), kimyasal bileşimi (malzemeyi oluşturan element ya da bileşikler ve bunların birbirine göre oranları) ve kristal yapıları (atomların malzeme içindeki diziliş biçimleri) hakkında bilgi verir.

Optik mikroskopların 500-1000 kat arasında büyütme yapabilmeleri ve 0,2 mikrometre çözünürlüğe kadar ulaşabilmeleri gibi sınırlılıklarından dolayı elektron mikroskoplarının geliştirilmesine ihtiyaç olmuştur. 1930'lu yılların başında bu teorik sınıra ulaşılmış ve organik hücrelerin iç yapıları (çekirdek, mitokondri vb.) gibi çok küçük ölçekli yapıları inceleme arzusu bilim adamları arasında oluşmuştu. Bunun için

10,000 kat ve daha fazla büyütmelere ihtiyaç vardı ki buna ulaşmak optik mikroskoplar kullanılarak mümkün değildi. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) elektron mikroskoplarının ilkidir ve optik mikroskoptan farklı olarak ışık yerine numune yüzeyine elektron demeti göndererek numuneyi incelemiştir. İlk TEM 1931 yılında Almanya'da Max Knoll ve Ernst Ruska tarafından geliştirilmiştir.

İlk elektron mikroskobu 1942 yılında geliştirilmiş ve ilk ticari cihaz 1965 yılında üretilmiştir. Ticari cihazın geç üretilmesinin sebebi ise elektronlara numune yüzeyini taratmak için gereken elektronik düzeneğin gerektirdiği teknolojiydi.

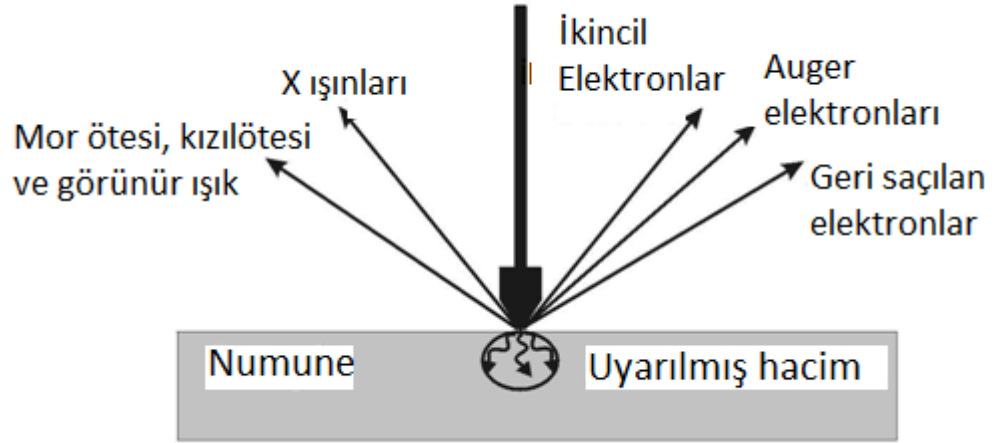
### **3.3.2. Elektron Mikroskoplarının Çalışma Prensibi**

Elektron mikroskoplarının çalışma prensibi optik mikroskoplarla aynıdır. Farklı olan şey ise ışık yerine numune yüzeyine elektron gönderilmesidir. Numune yüzeyine elektron gönderilmesi ise daha yüksek çözünürlüklü bir görüntü alınmasını ve dolayısıyla numunenin topolojisi, morfolojisi, kristal yapısı hakkında optik mikroskopla elde edemeyeceğimiz bilgileri elde etmemizi sağlar. Ayrıca numune yüzeyinden çıkan karakteristik X ışınları sayesinde numune yüzeyindeki kimyasal bileşim hakkında da bilgi sahibi olunabilir.

Tüm elektron mikroskopları için temel adımlar ve kısaca şöyle özetlenebilir: Elektron tabancası yardımıyla yüksek vakum altında bir elektron akımı elde edilir. Bu elektron akımı pozitif gerilim altında hızlandırılırken metal engeller, filtreler ve manyetik lensler kullanılarak ince, odaklanmış ve tek enerjili bir elektron demeti elde edilir. Elektron demeti numune üzerini tararken demetteki elektronlarla yüzeydeki bağlı elektronlar arasında bazı etkileşimler olur. Dedektörlerle bu etkileşimler algılanır ve bir görüntüye dönüştürülür.

#### **3.2.2.1. Elektron - Numune Etkileşimleri**

Elektron demeti ile numunenin etkileşimi sonucunda dedektörler temel olarak iki tür sinyal alır. Bunlar; elektron sinyalleri ve foton sinyalleridir (Şekil 3.13).

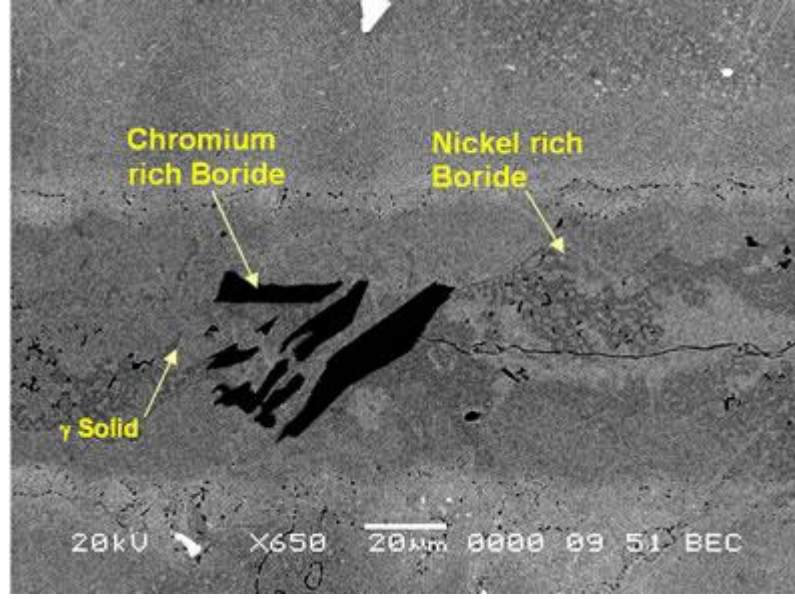


**Şekil 3.13** Elektron numune etkileşimi sonucunda çıkan sinyaller

### **Elektron sinyalleri:**

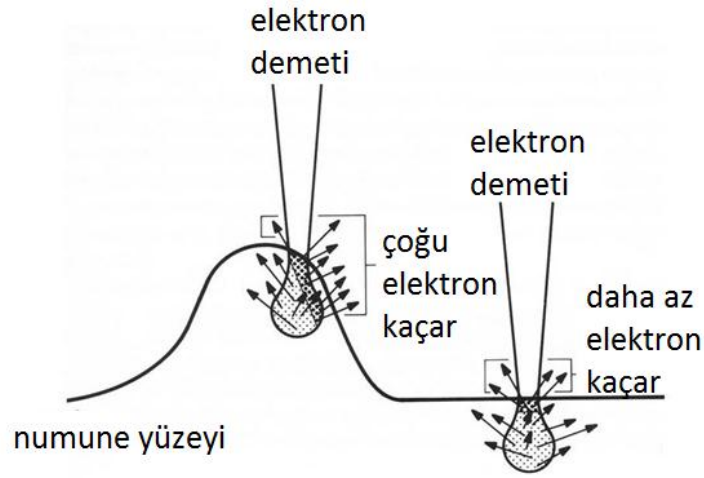
Elektron demeti numunedeki atomlarla etkileşime girdiğinde 2 tür saçılma gerçekleşir. Bunlar; esnek ve esnek olmayan saçılmalarıdır. Esnek saçılmada gelen elektronların enerjisi ve momentumunun büyüklüğü değişmez. Sadece hareket doğrultusu değişir. Bu elektronlara geri saçılan elektronlar (**BackScattered Electrons, BSE**) denir. Esnek olmayan çarpışmada ise gelen elektronlardan bazıları numune atomlarındaki bazı elektronlarla çarpışır ve bu elektronlara enerji aktarırlar. Böylece atom uyarılmış olur. Bu olay sonucunda 2 tür elektron saçılması gerçekleşir. Bunlar; ikincil elektronlar (secondary electrons) ve Auger elektronlarıdır. Şimdi kısaca bunlardan bahsedeceğiz:

**Geri Saçılan Elektronlar:** Bunlar numune yüzeyinden esnek olarak geri yansıyan yüksek enerjili elektronlardır. Yansıyan elektron sıklığı numunenin atom numarası yüksek olan bölümlerinde daha fazladır. Dolayısıyla bu kısımlardan daha parlak bir görüntü alınır. Geri saçılan elektronların dedekte edilmesi ile elde edilen görüntü bize numunenin farklı atom numaralı bölümlerini ayırt etme imkanı verir. Böyle bir görüntü Şekil 3.14 de verilmiştir.

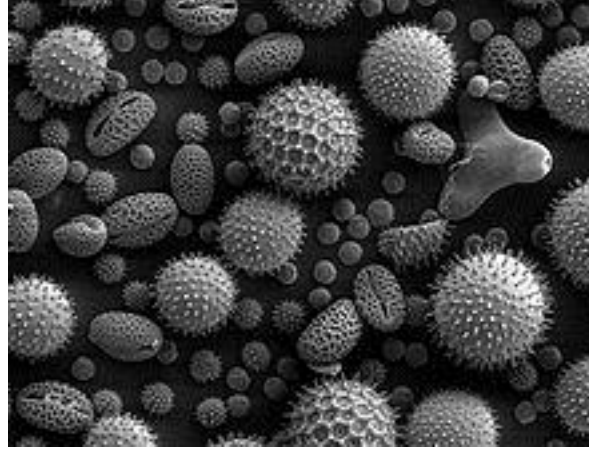


Şekil 3.14 Geri yansıyan elektronlardan elde edilen bir BSE-SEM görüntüsü

**İkincil Elektronlar:** Gelen elektron demeti numune etkileşim hacminden elektronlar söker. Ancak bu elektronlardan numune yüzeyine yakın olanlar dışarı çıkarak dedektör tarafından algılanabilir. Eğimli yüzeylerden ve kenarlardan düz yüzeylere kıyasla daha çok ikincil elektron çıkışı olur (Şekil 3.15). Bunun sonucunda sivri, eğri büğrü yüzeyler düz yüzeylerden daha parlak görünür. Böylelikle yüzeyin topografisini gösteren üç boyutlu bir görüntü elde edilir. İkincil elektron görüntüsü (SEI) elektron mikroskoplarında en çok kullanılan görüntü tipidir (Şekil 3.16).



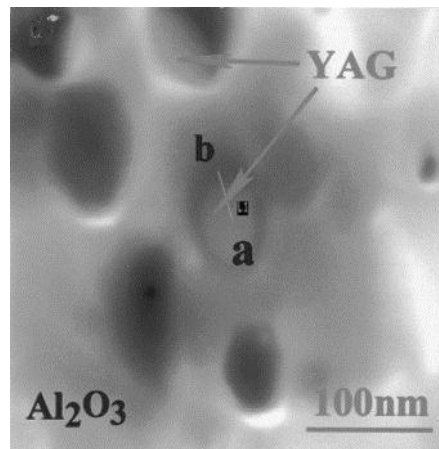
Şekil 3.15 Eğimli yüzeylerden daha çok ikincil elektron çıktığını gösteren şematik çizim



Şekil 3.16 Polen tozlarının SEI-SEM görüntüsü

**Auger elektronları:** Elektron demetindeki bazı elektronlar numune içine girdiğinde çekirdek etrafındaki K-kabuğundan elektron sökerler. Oluşan elektron boşluğu bir üst kabuk olan L-kabuğundaki elektron tarafından doldurulur. Bu elektronun L-kabuğundan K-kabuğuna gelmesiyle açığa bir enerji (foton) çıkar. Bu enerji ise L-kabuğundaki başka bir elektronu söker. Bu elektrona KLL Auger elektronu denir. (Auger 1925)

Auger elektronları her element için karakteristiktir ve numune yüzeyinin kimyasal bileşimi hakkında bilgi verir. Auger spektroskopinin X ışını spektroskopisinden üstün tarafı B, C, N, O, F gibi hafif elementleri de tayin edebilmesidir. Ayrıca atomlardaki enerji seviyelerindeki relativistik etkiden kaynaklanan bölünmeleri (splitting) ölçmemizi sağlar. Şekil 3.17 de Auger elektron spektroskopisi (AES) ile elde edilen bir SEM görüntüsü verilmiştir.

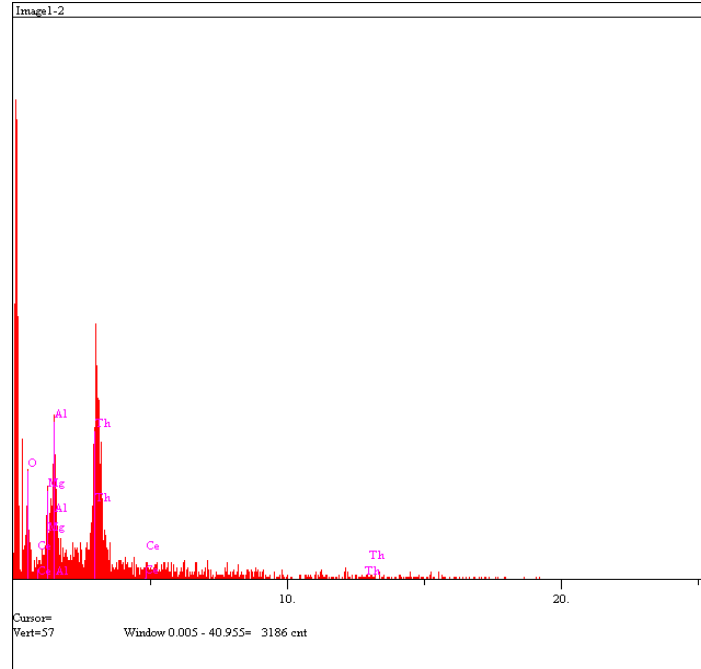


Şekil 3.17 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG karışımı bir numuneye ait AES-SEM görüntüsü



### Foton Sinyalleri:

Daha önce de belirtildiği gibi esnek olmayan çarpışma sonucu atomdan elektronlar sökülür. Sökülen elektronların yerine üst enerji seviyesindeki elektronlar gelir. Elektronların geçtiği yörüngeler arası enerji farkını dengelemek için fotonlar yayınlanır. Bu fotonlar arasında X ışınları iyonlaşmaya yol açabildiği için dedektörlerde elektrik sinyali olarak algılanabilir. Elementlerin enerji düzeyleri karakteristik olduğu için dedekte edilen X ışınları element analizinde kullanılır. Bu yöntem Energy-dispersive X-ray spectroscopy(EDS ya da EDX) denir (Şekil 3.18). Numunede hangi elementlerin hangi oranda var olduğunu anlamaya yarar.



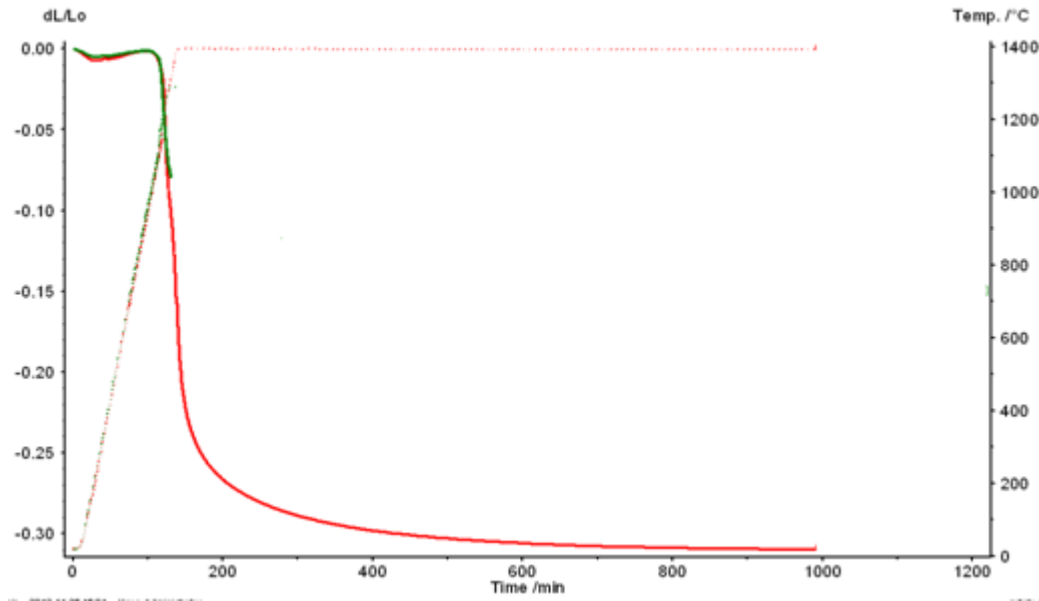
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	0.42	0.102	19.431	wt.%	
Mg	Ka	0.15	0.060	2.542	wt.%	
Al	Ka	0.69	0.131	10.840	wt.%	
Ce	La	0.06	0.040	5.147	wt.%	
Th	Ma	1.34	0.183	62.040	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 3.18 1600 °C de 2 saat sinterlenmiş ROX peletlerine ait EDS-SEM analizi

### 3.4. DİLATOMETRE İLE TERMOMEKANİK ANALİZ(TMA)

Dilatometre, sıcaklığı düzenli bir şekilde artırılan malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak boyutsal değişimlerini incelemekte kullanılır. Dilatometre ısı analiz tekniğine girmekte ve malzemenin tanınmasında önemli bir yer tutmaktadır.

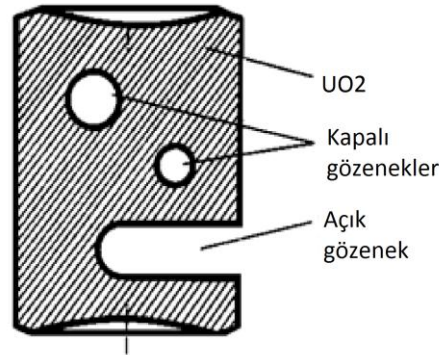
Metal ve seramik malzemelerin tanınmasında kullanılan tüm fiziksel analiz cihazları arasındadilatometre araştırma laboratuvarlarında uygulama alanı en geniş olandır. Deneyleerin vakum ve çeşitli gaz atmosferleri altında yapılabilmesi çabuk oksitlenebilen numunelerin yapısını inceleme olanağı da sağlamıştır.Yüksek sıcaklıklarda çalışan dilatometre cihazlarının yapımı refrakter metal ve seramikler gibi önemli malzemelerin özelliklerinin tanınmasında etkili olmuştur. Kısaca dilatometre bugün malzemenin çeşitli özelliklerini saptamak için kullanılan analiz yöntemleri arasında büyük önem kazanmıştır.



**Şekil 3.19** 1400 °C de 16 saat sinterlenmiş bir ROX peletine ait dilatometre ile elde edilen boyut değişimi eğrisi

### 3.5. M-KSİLENLİ NÜFUZ EDİCİ DALDIRMA YÖNTEMİ

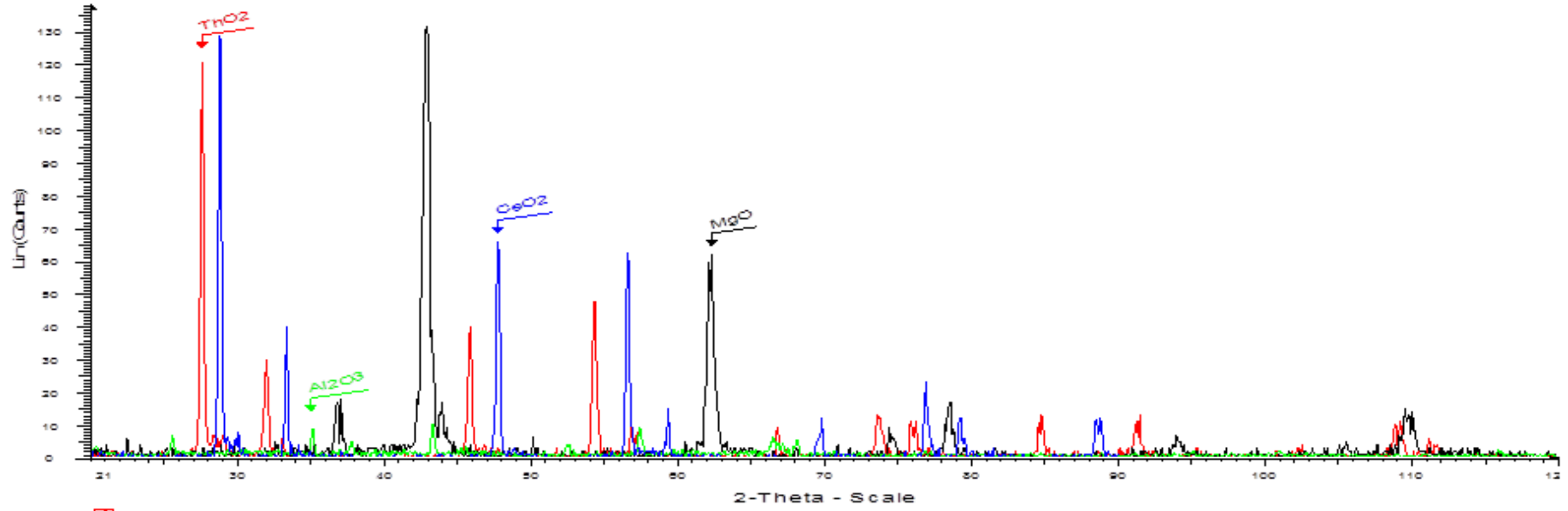
Peletlerin yapısında iki tür gözenek vardır. Bunlar açık ve kapalı gözeneklerdir (Şekil 3.20). Kapalı gözenekleri doğrudan ölçmek mümkün değildir. Açık gözenekleri peletleri bir süre sıvıda bekleterek ölçebiliriz. Peletlerin kütlelerini kuruyken ve m-ksilende bekletip açık gözenekler dolduktan sonra ölçeriz. İki kütle arasındaki fark boşlukları dolduran sıvının kütlesidir. Buradan pelet içindeki boşluğun hacmi bulunur. Peletin geometrik hacmi ise sıvıyla doymuş peletin havadaki kütlesi ile sıvıya daldırılmış kütlesi arasındaki farktan yola çıkılarak bulunur. Bu fark pelete sıvı tarafından uygulanan kaldırma kuvvetine karşılık gelen kütledir. Buradan peletin geometrik hacmi bulunur. Geometrik hacim ile boşluğun hacmi arasındaki fark peletin gerçek hacmidir. Peletin havadaki kuru kütlesi bu hacme oranlanarak özkütlesi bulunmuş olur. Bu özkütle kapalı gözenekleri gözardı etmektedir. Eğer peletin teorik yoğunluğunu biliyorsak ( $UO_2$  peletlerinde olduğu gibi)bulduğumuz yoğunlukla teorik yoğunluk arasındaki farktan yola çıkarak kapalı gözenek oranını da hesaplayabiliriz. Ancak ROX peletleri için ar-ge çalışmaları devam ettiğinden standart bir teorik yoğunluktan bahsedememekteyiz.



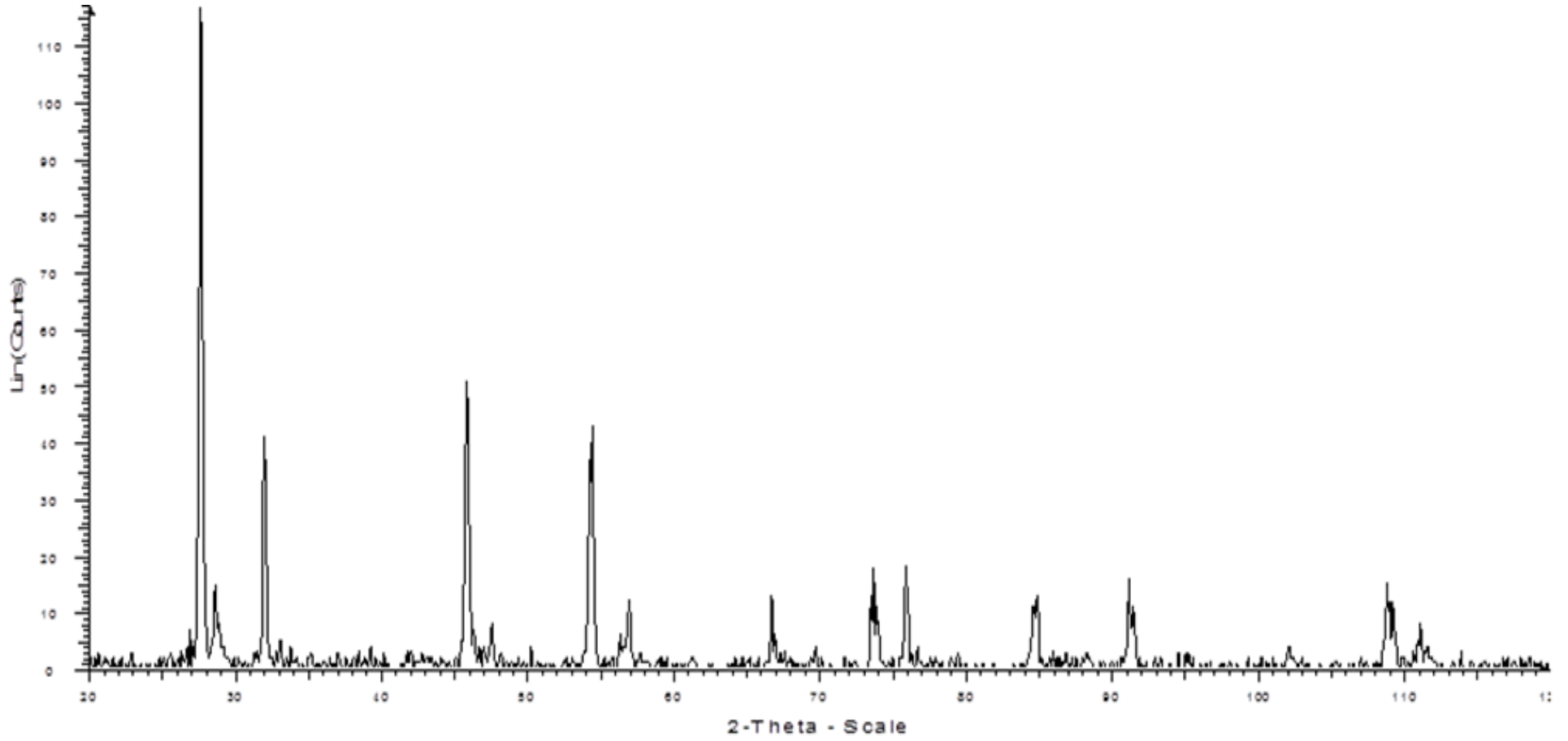
Şekil 3.20 Bir nükleer yakıt peletindeki açık ve kapalı gözeneklerin şematik gösterimi

## 4.BULGULAR

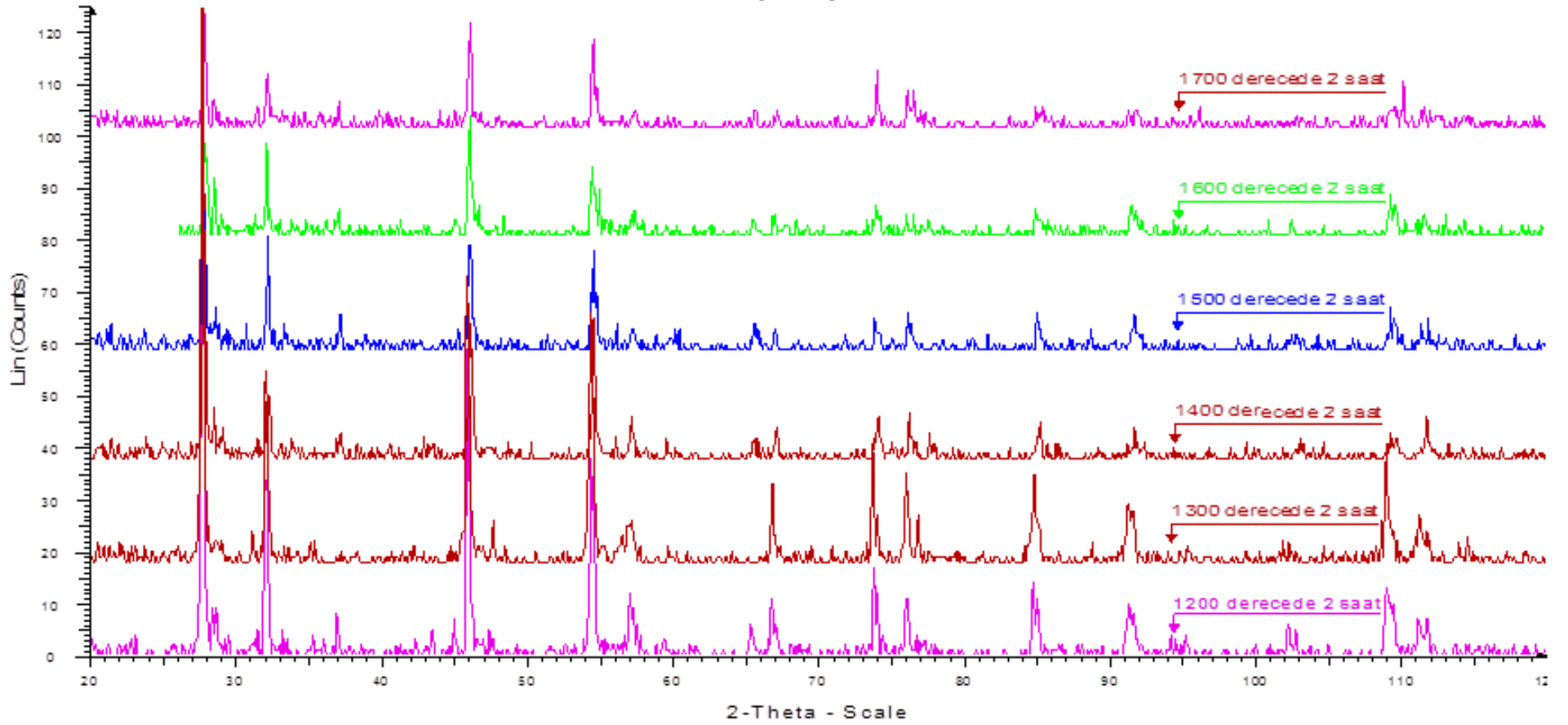
### 4.1 XRD DİYAGRAMLARI



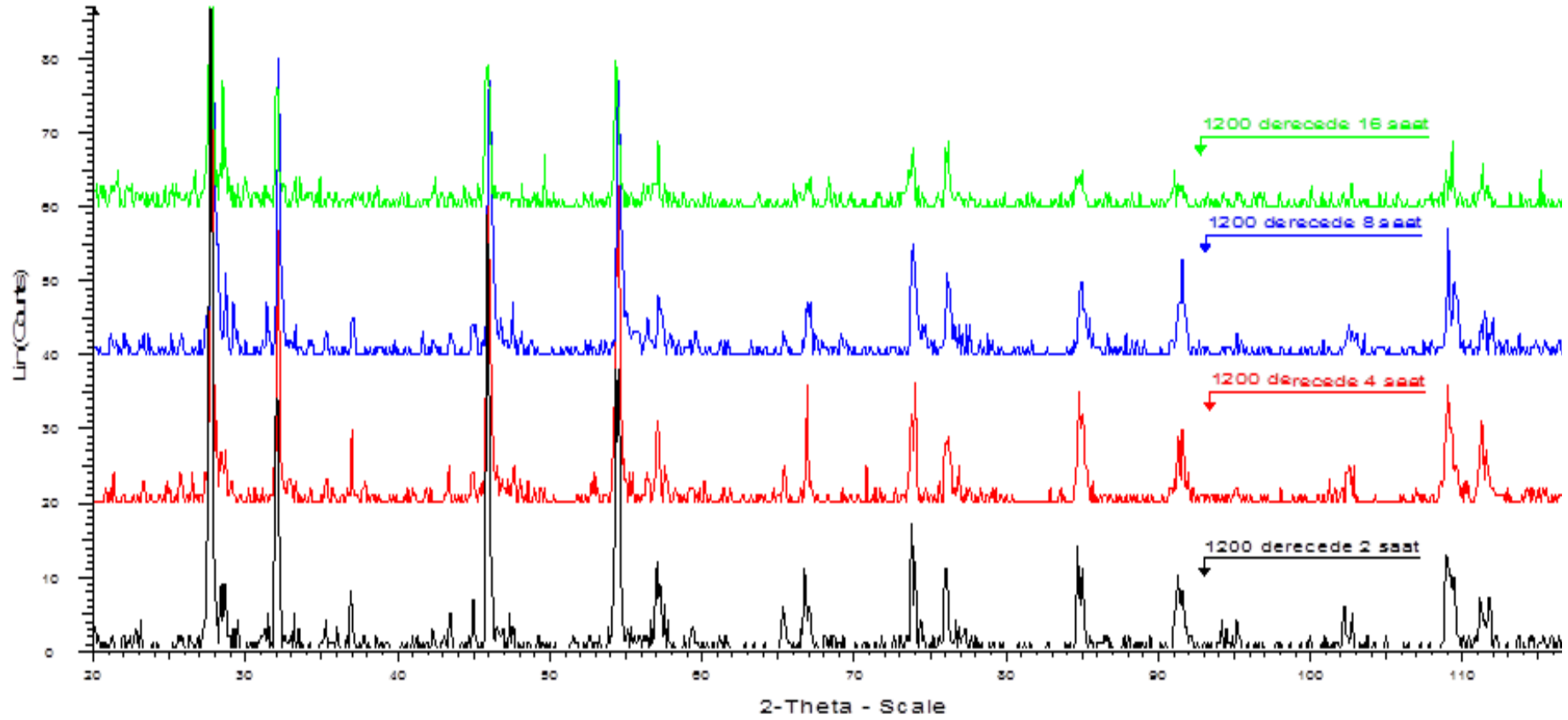
Şekil 4.1 Bu çalışma için ürettiğimiz ROX peletlerini oluşturan ThO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve MgO tozlarına ait üstüste bindirilmiş XRD diyagramları



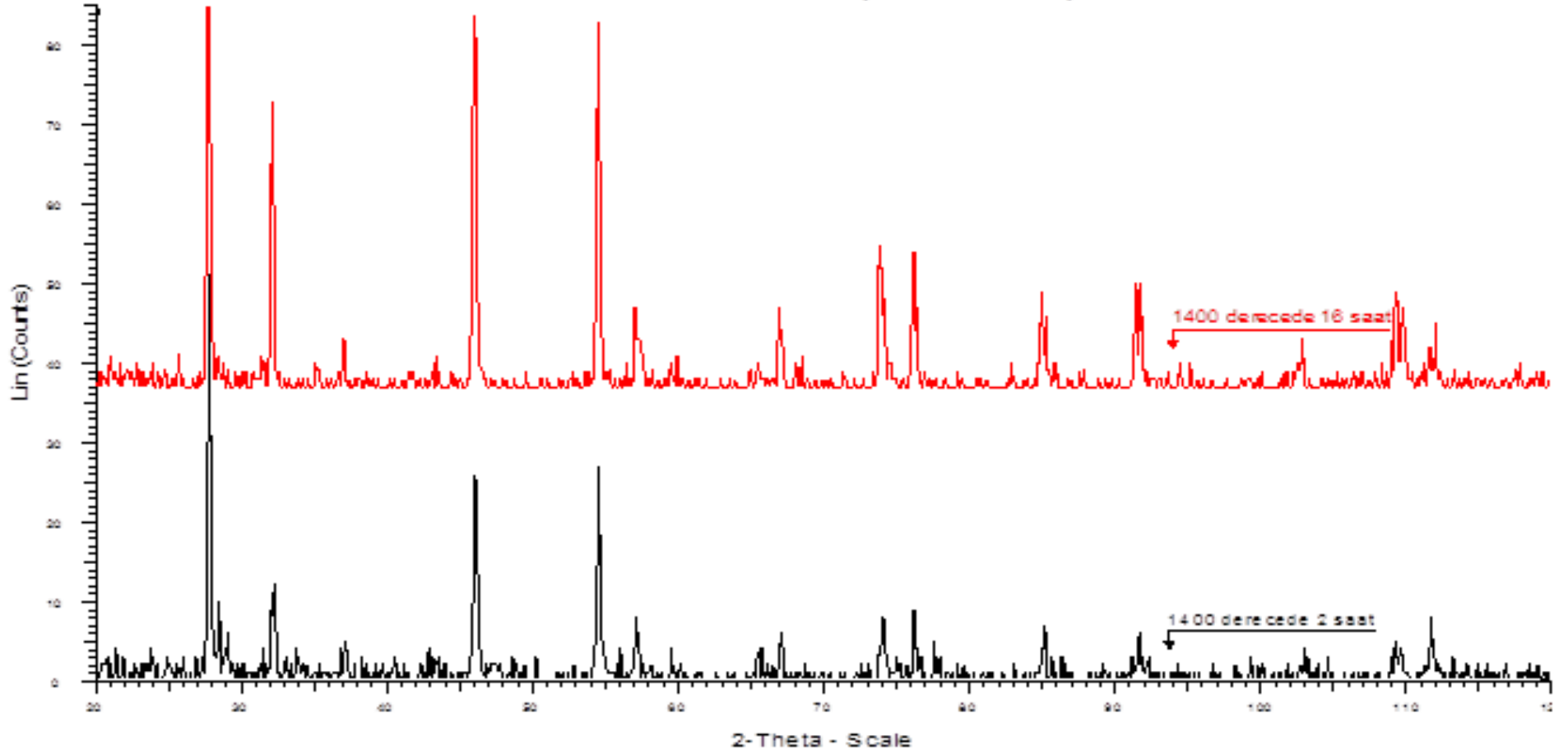
Şekil 4.2 Sinterlenmemiş ROX toz karışımına ait XRD diyagramı



Şekil 4.3 1200, 1300, 1400, 1500, 1600 ve 1700 °C de ikişer saat sinterlenen ROX peletlerine ait XRD diyagramları



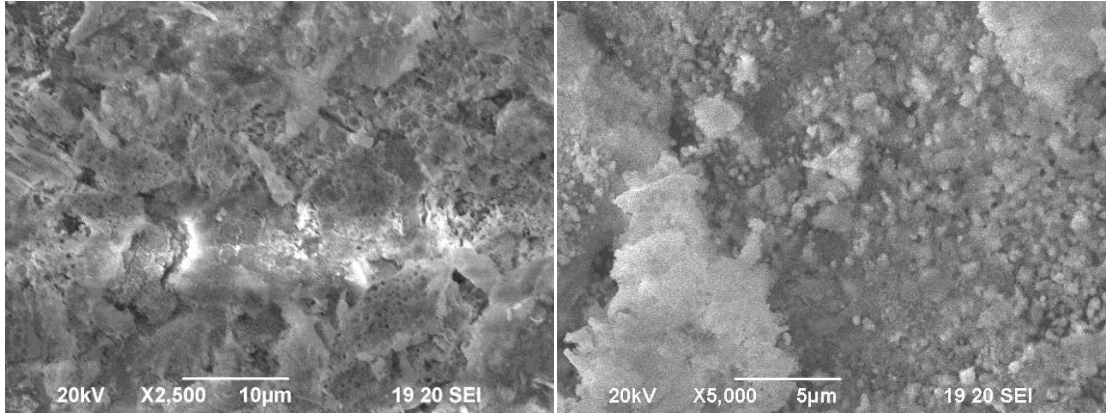
Şekil 4.4 1200 °C de 2, 4, 8 ve 16 süre sintirlenen ROX peletlerine ait XRD diyagramları



Şekil 4.5 1400 °C de 2 saat ve 16 saat sinterlenen ROX peletlerine ait XRD diyagramları

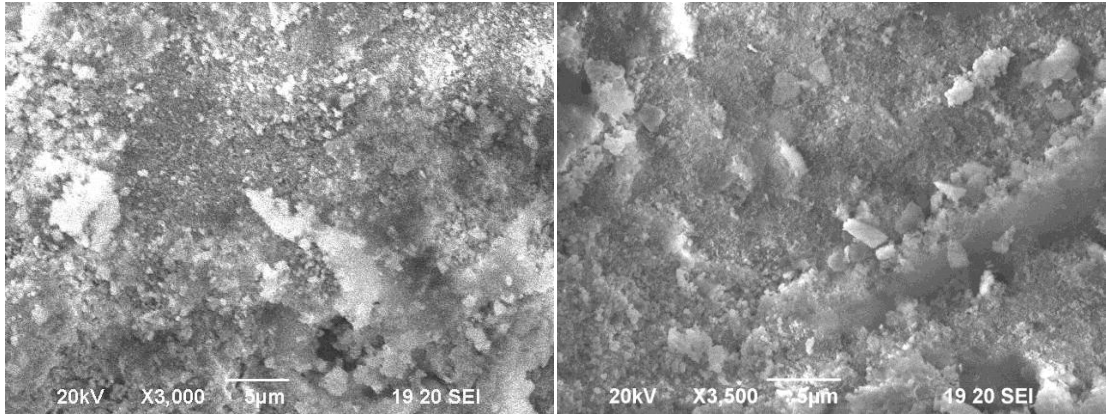


## 4.2. SEM GÖRÜNTÜLERİ



(a)

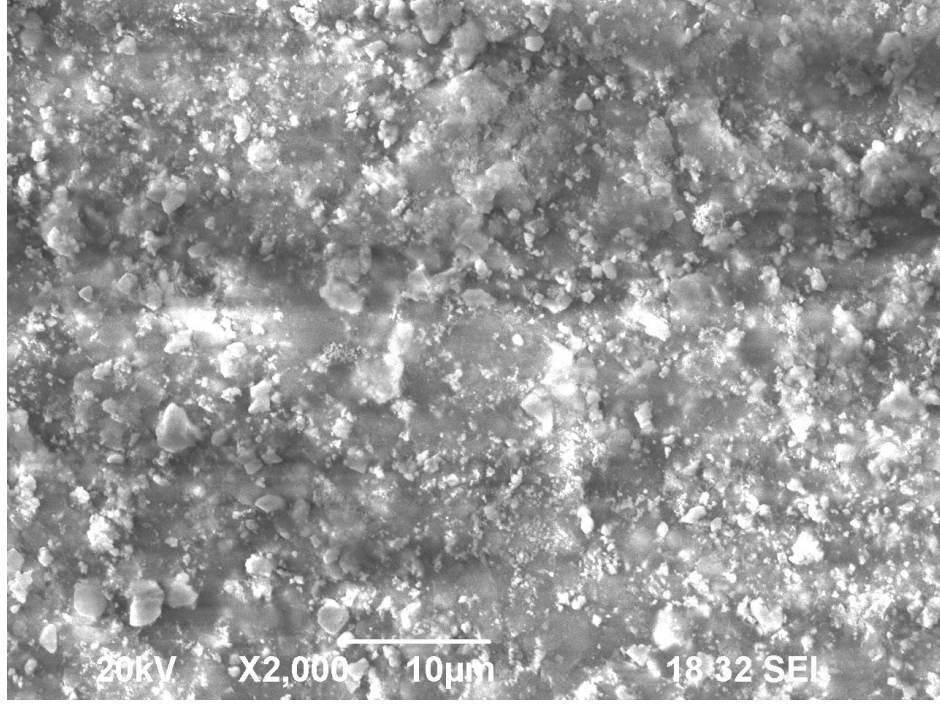
(b)



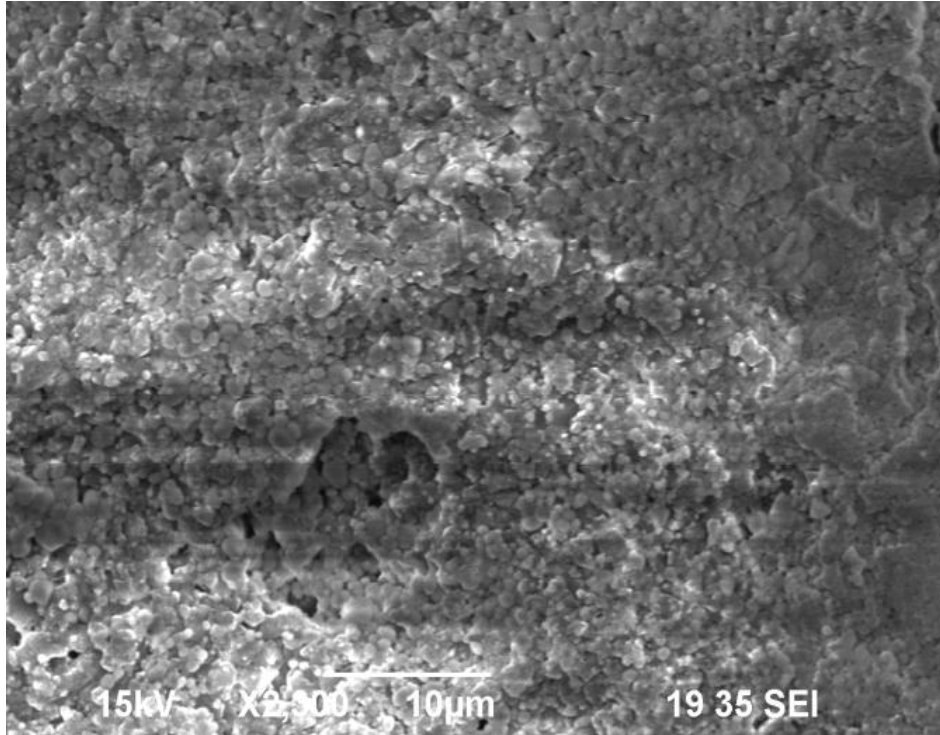
(c)

(d)

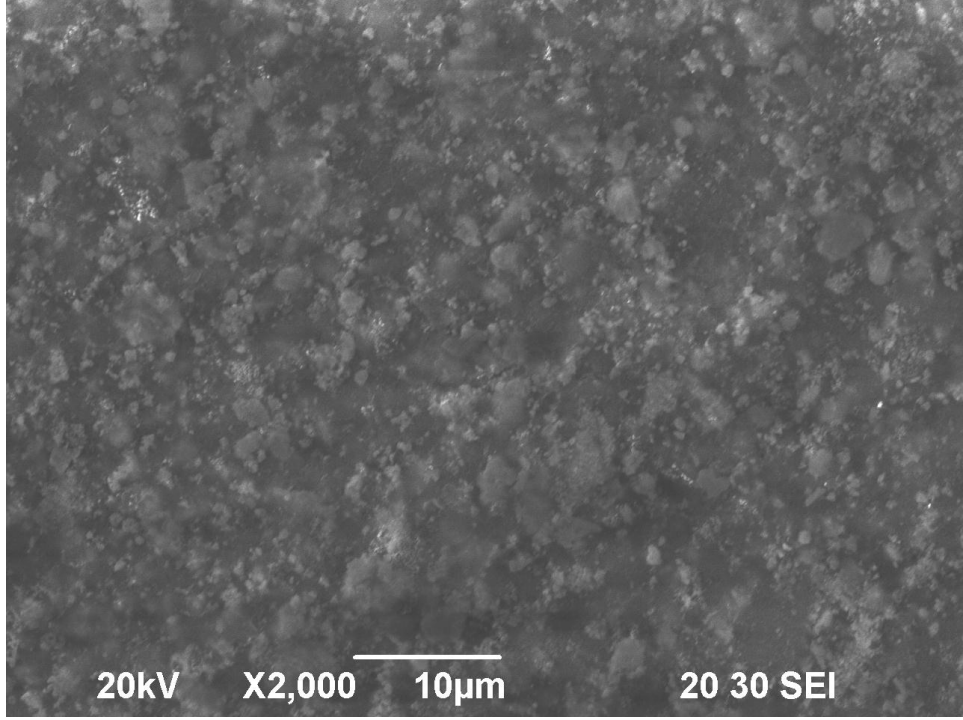
**Şekil 4.6** 1200 °C de 2 saat (a), 4 saat (b), 8 saat (c), 16 saat (d) sinterlenmiş ROX peletlerine ait SEM görüntüleri



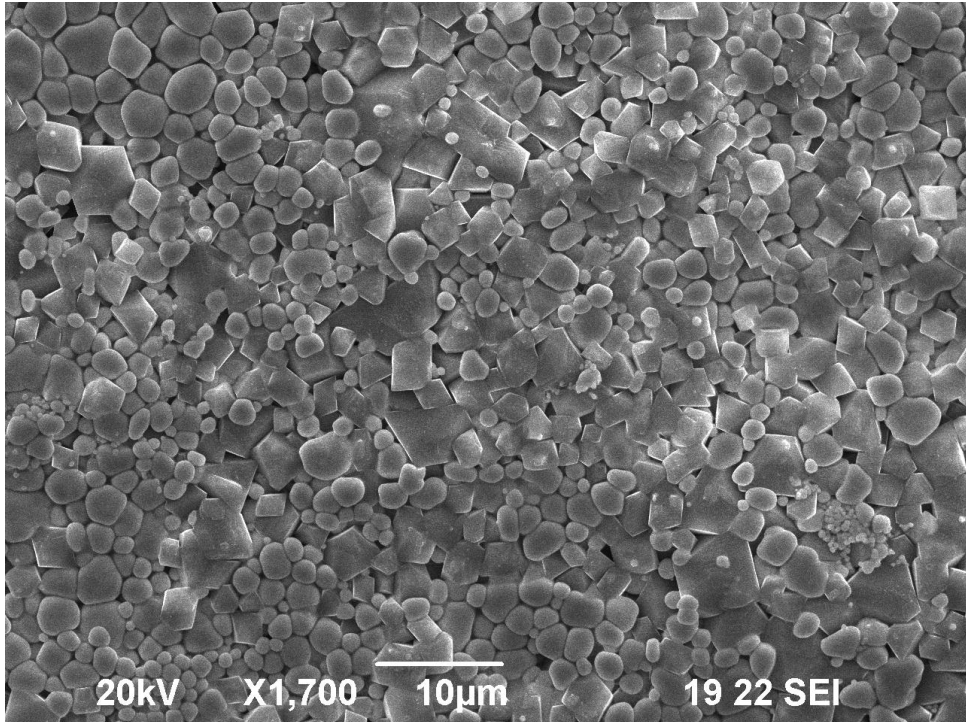
**Şekil 4.7** 1300 °C de 2 saat sinterlenmiş bir ROX peletine ait 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



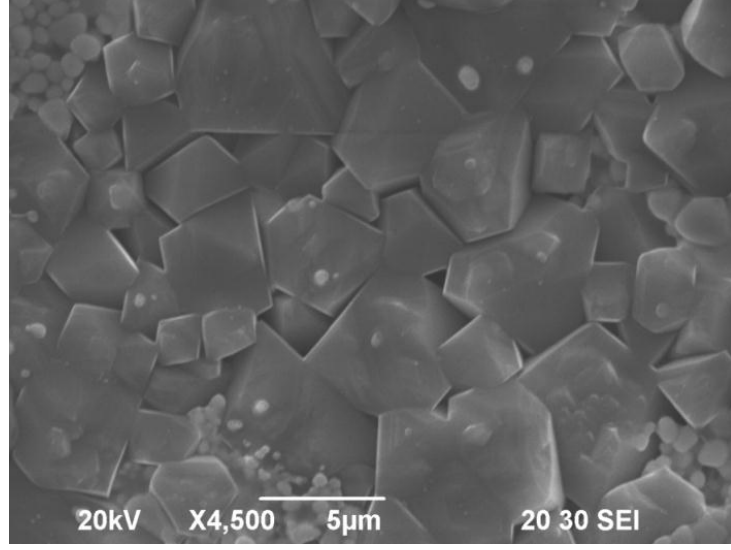
**Şekil 4.8** 1400 °C de 2 saat sinterlenmiş bir ROX peletine ait 2300 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



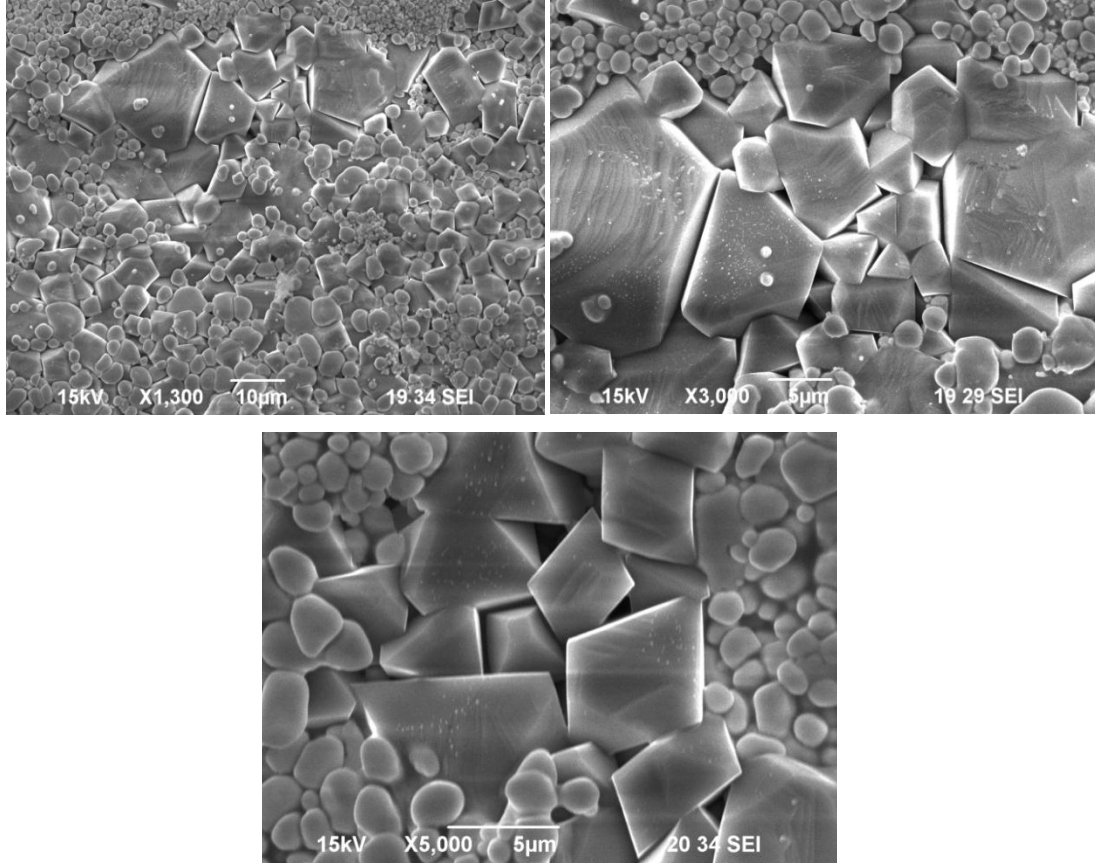
**Şekil 4.9** 1400 °C de 16 saat sinterlenmiş bir ROX peletine ait 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



**Şekil 4.10** 1500 °C de 2 saat sinterlenmiş bir ROX peletine ait 1700 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 4.11 1600 °C de 2 saat sinterlenmiş bir ROX peletine ait 4500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 4.12 1700 °C de 2 saat sinterlenmiş bir ROX peletine ait 3 farklı büyütmede alınan SEM görüntüleri

### 4.3. SEM-EDX YÖNTEMİYLE FAZ ANALİZLERİ

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units		Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	0.59	0.121	24.023	wt.%		O	Ka	4.73	0.344	39.550	wt.%	
Mg	Ka	0.30	0.086	4.917	wt.%		Mg	Ka	0.29	0.086	1.107	wt.%	
Al	Ka	1.08	0.164	16.733	wt.%		Al	Ka	1.93	0.220	6.412	wt.%	
Ce	La	0.16	0.064	12.600	wt.%		Ce	La	0.46	0.107	7.707	wt.%	
Th	Ma	0.89	0.149	41.727	wt.%		Th	Ma	4.60	0.339	45.224	wt.%	
				100.000	wt.%	Total					100.000	wt.%	Total

Şekil 4.13 1600 oC de 2 saat sinterlenmiş ROX peletlerine ait 5 bileşenli geniş alanlı faz analizleri

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units		Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	10.11	0.503	40.306	wt.%		O	Ka	1.18	0.172	35.665	wt.%	
Mg	Ka	3.46	0.294	5.838	wt.%		Mg	Ka	1.35	0.184	14.402	wt.%	
Al	Ka	8.03	0.448	12.591	wt.%		Al	Ka	3.34	0.289	39.982	wt.%	
Ce	La	0.48	0.109	3.879	wt.%		Ce	La	0.09	0.047	5.951	wt.%	
Th	Ma	7.68	0.438	37.387	wt.%		Th	Ma	0.09	0.047	4.001	wt.%	
				100.000	wt.%	Total					100.000	wt.%	Total

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	0.42	0.102	19.431	wt.%	
Mg	Ka	0.15	0.060	2.542	wt.%	
Al	Ka	0.69	0.131	10.840	wt.%	
Ce	La	0.06	0.040	5.147	wt.%	
Th	Ma	1.34	0.183	62.040	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 4.14 1600 °C de 2 saat sinterlenmiş ROX peletlerine ait 5 bileşenli dar alanlı faz analizleri

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units		Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	1.66	0.258	27.070	wt.%		O	Ka	0.97	0.139	16.700	wt.%	
Mg	Ka	0.26	0.102	2.135	wt.%		Mg	Ka	0.18	0.059	1.455	wt.%	
Al	Ka	0.03	0.034	0.225	wt.%		Al	Ka	0.03	0.023	0.208	wt.%	
Ce	La	0.27	0.103	15.042	wt.%		Ce	La	0.27	0.074	15.145	wt.%	
Th	Ma	1.96	0.280	55.528	wt.%		Th	Ma	2.40	0.219	66.492	wt.%	
				100.000	wt.%	Total					100.000	wt.%	Total

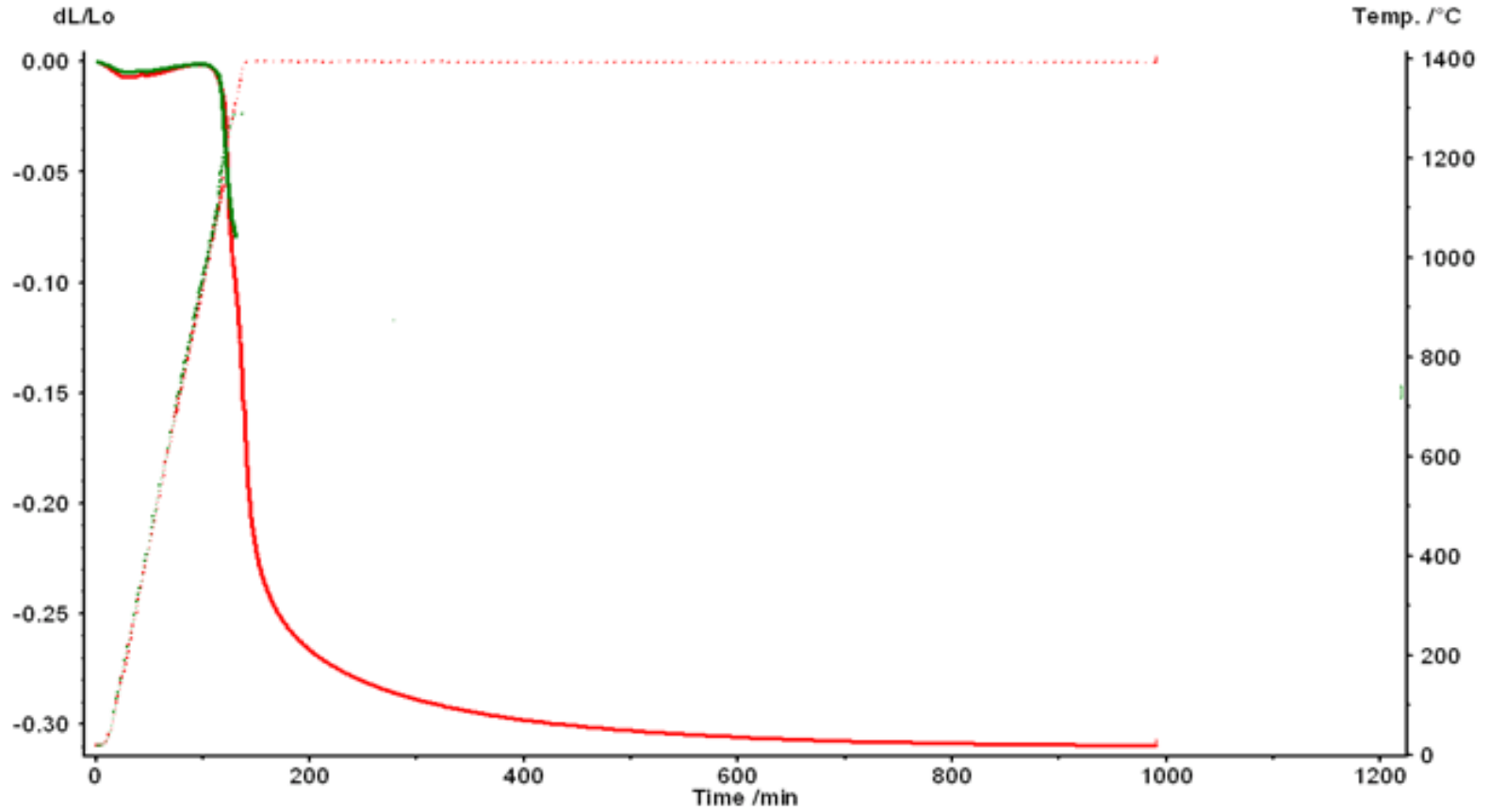
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	1.66	0.258	27.070	wt.%	
Mg	Ka	0.26	0.102	2.135	wt.%	
Al	Ka	0.03	0.034	0.225	wt.%	
Ce	La	0.27	0.103	15.042	wt.%	
Th	Ma	1.96	0.280	55.528	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

**Şekil 4.15** 1700 °C de 2 saat sinterlenmiş ROX peletlerine ait 5 bileşenli dar alanlı faz analizleri

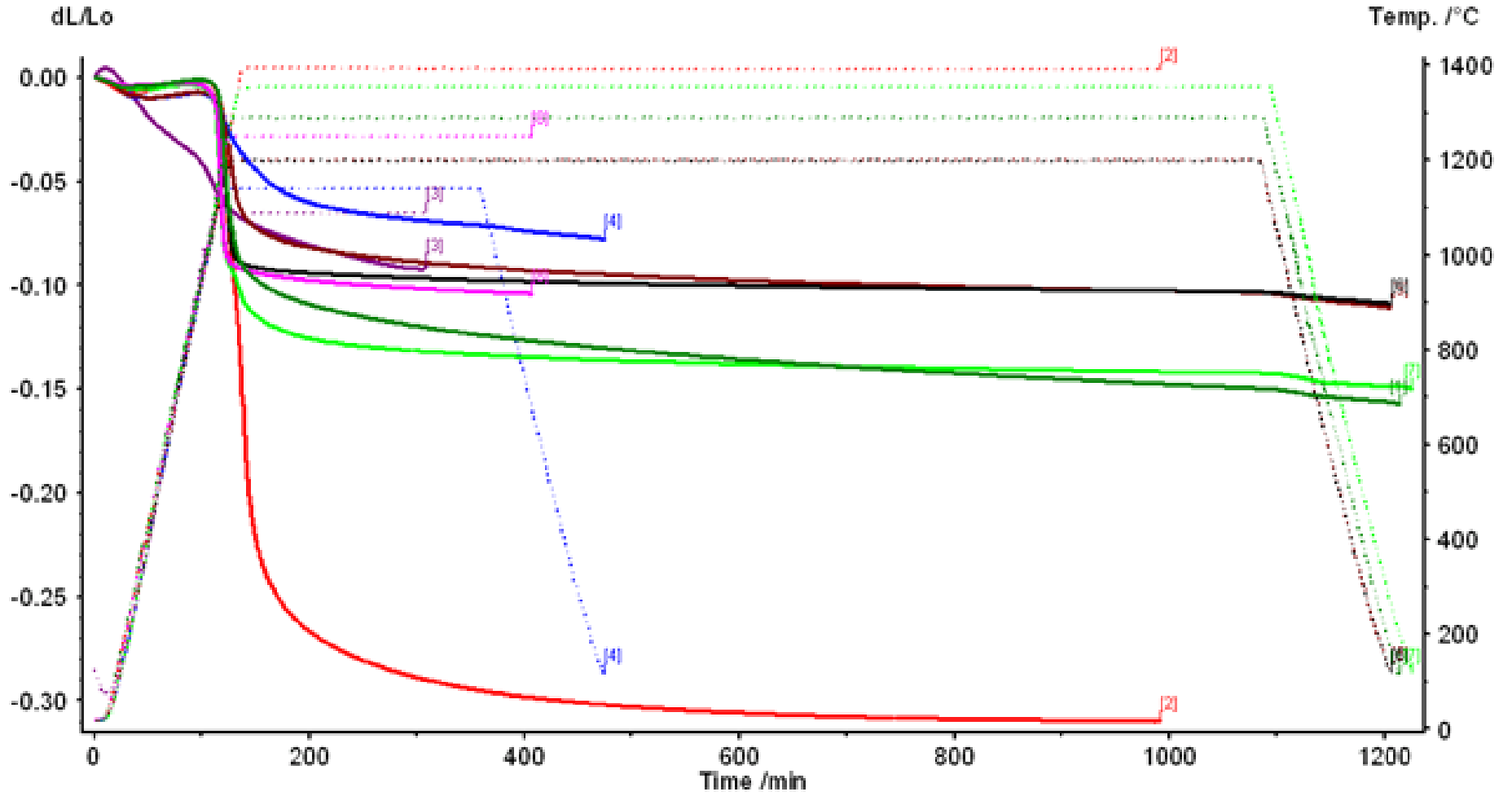
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units		Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	2.11	0.206	19.583	wt.%		O	Ka	3.66	0.221	28.835	wt.%	
Mg	Ka	0.07	0.037	0.303	wt.%		Mg	Ka	1.25	0.129	4.689	wt.%	
Al	Ka	0.12	0.049	0.490	wt.%		Al	Ka	3.57	0.218	13.061	wt.%	
Ce	La	0.40	0.089	11.782	wt.%		Ce	La	0.34	0.067	9.709	wt.%	
Th	Ma	4.59	0.303	67.842	wt.%		Th	Ma	3.02	0.201	43.706	wt.%	
				100.000	wt.%	Total					100.000	wt.%	Total

**Şekil 4.16** 1700 °C de 2 saat sinterlenmiş ROX peletlerine ait 5 bileşenli geniş alanlı faz analizleri

#### 4.4. TERMOMEKANİK ANALİZ (TMA)



Şekil 4.17 1400 °C de 16 saat sinterlenen bir ROX peletine ait boyut değişimi eğrisi (Bu çalışma)



Şekil 4.18 1200, 1250, 1300, 1400 °C sıcaklıklarda 4 ya da 16 saat sinterlenen ROX peletlerine ait boyut değişimi eğrileri (Yaylı ve diğ. 2012)



#### 4.5. M-KSİLENLİ NÜFUZ EDİCİ DALDIRMA YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN SONUÇLAR

**Tablo 4.1** m-ksilenli nüfuz edici daldırma yöntemiyle ölçülen özkütle değerleri ve gözeneklilik oranları

Sinter sıcaklığı (°C)	Sinter süresi (saat)	Özkütle (g/cm <sup>3</sup> )	Açık gözeneklilik oranları (%)
1200	2	5.72	79.56
1200	4	5.67	79.50
1200	8	5.80	79.35
1200	16	3.77	25.28
1300	2	5.18	76.02
1400	2	5.24	4.67
1400dilatometrede	16	5.57	38.91
1500	2	5.25	2.33
1600	2	5.21	3.08
1700	2	5.16	2.73

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

### 5.1. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

1. Ham ROX tozlarına ait XRD diyagramlarında baskın faz olan ThO<sub>2</sub> nin hemen hemen tüm çizgileri görülürken, CeO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nin bazı çizgileri görülmüştür. MgO in çizgileri ise gözlenememiştir.
2. Sinterlenmiş peletlerin XRD diyagramlarında sinter sıcaklığına ve süresine bağlı olarak bazı farklar gözlenmiştir. Bu da peletlerin kristal yapılarında bazı değişmeler olduğunu gösterir.
3. SEM mikroyapı görüntülerinde 1500 °C den itibaren tanecik oluşumu görülmektedir. Amaç plütonyumu oluşan bu tanecikler içinde katı eriyik halinde tutmak olduğundan ROX peletleri için ideal sinterleme sıcaklıklarının 1500 °C ve üzeri olduğu anlaşılmaktadır.
4. SEM-EDX beş bileşenli (Th, Ce, Al, Mg, O) geniş alanlı faz analizlerine göre, sinterlenmiş peletlerde başlangıçta koyduğumuz beleşik oranlarını göremedik. Aynı zamanda analizler arasında da büyük farklılıklar görüldü. Bu durum toz karışımımızın homojen olmadığını göstermektedir.
5. SEM-EDX beş bileşenli (Th, Ce, Al, Mg, O) dar alanlı faz analizlerinde spinel (tanecikli) yapının görüldüğü dar alanlı bölgelere bakıldı. Bu analizlerde Mg ve Al elementlerinin kütle oranlarını ¼ olarak (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) görmeyi bekliyorduk. Ancak bu orana yakın ve uzak farklı farklı sonuçlar elde ettik. Bu durumu açıklamak için kesin bir yorum yapmadan önce peletlerin bir çok farklı noktaları ve iç bölgeleri de analiz edilmelidir.

6. ROX peletleri ile yapılan bu çalışma ve ÇNAEM’de yapılan diğer bir çalışmada (Yaylı ve diğ., 2012) dilatometre ile elde edilen sonuçlara göre sinterleme süresince peletlerin boyutlarında %8 - %30 arasında bir büzülme gerçekleşmiştir.
7. 1400 °C de 8 saat sinterlemeden sonra boyutlarda ciddi bir değişim görülmemiştir.
8. Daldırma yöntemi ile elde edilen sonuçlara göre 1500 °C den itibaren özkütle ve gözeneklilik oranları birbirine yaklaşıp kararlılık göstermeye başlamıştır.
9. Özkütle ve açık gözeneklilik değerleri ÇNAEM’ de daha önce yapılan çalışmalarla uyum içindedir (Yaylı, 2008; Yaylı ve diğ., 2005). Ancak gözeneklilik değerleri uluslar arası literatürle 1500 °C de sinterlenen peletler hariç uyum sağlamamaktadır. Literatüre göre açık gözeneklilik oranı peletin tüm hacminin %2,5 ini geçmemelidir (Ferreira ve Lopez, 2007).
10. Tüm sonuçlar için literatürle olan farklılıklara Pu yerine Ce kullanılmasının etkisi de dikkate alınmalıdır.

## 5.2. ÖNERİLER

1. SEM-EDX yöntemiyle yapılan elementel analizlere göre toz karışımında homojenlikten sapmalar vardır. Her analiz birbirinden bir miktar sapma göstermektedir. Bu da karışımımızı hazırlarken kullandığımız mekanik karıştırma yönteminden kaynaklanabilir. Bu yöneme alternatif olarak tozlar Sol-gel tekniği ile daha homojen olarak hazırlanıp elde edilen sonuçlar karşılaştırılmalıdır.
2. Peletlerin reaktör koşullarındaki kristal yapı değişikliklerini test etmek için 24 saat süreli resintering testleri yapılmalıdır. Resintering sırasında boyut değişimlerine bakılmalıdır.
3. Yüksek sıcaklık XRD (HTXRD) ile sıcaklık değişirken katıhal değişimlerine bakılmalıdır.
3. Peletler dikine kesilerek kesitleri boyunca mikroyapı ve katıhal incelemeleri yapılmalıdır. Ayrıca merkezden kenarlara doğru bir çizgi boyunca SEM-EDX analizleri yapılmalıdır.
4. Jeolojik depolamadaki kararlılıklarını test etmek için peletler nitrik asit içinde bekletilmelidir.
5. Peletlerde mikrosertlik, çekme ve yorulma gibi dayanıklılık testleri yapılmalıdır.
6. Işınlama sırasındaki şişme ve büzölmeler ve ısı iletkenlikler reaktör koşullarında test edilmelidir. Ayrıca reaktörde ışınlanmış peletlerde sızdırmazlık testleri yapılmalıdır.
7. İnört matris olarak YSZ, CSZ gibi farklı mineraller de denenmelidir.
8. Mükemmel bir karakterizasyon için fiziksel, kimyasal testlerin bütünü yapılmalıdır ve reaktör koşullarında da bu özellikler test edilmelidir. Yakıtların ayrıca burn-up verimliliklerine de bakılmalıdır.

9. Gözeneklilik oranlarını literatüre uygun hale getirmek için bir çok farklı bileşikle, farklı oranlarda, farklı sıcaklıklarda ve sürelerde sinterlemeler yapılmalıdır.

## KAYNAKLAR

AKIE, H., TAKANO, H., ANODA, Y., 1999. Core design study on rock-like oxide fuel light water reactor and improvements of core characteristics, *J. Nucl. Mater.*, 274, 139-145.

ALBRIGHT, D., KRAMER, K., 2004. ISIS Plutonium Watch, *Tracking Plutonium Inventories*. Available from:  
<[http://www.isisonline.org/global\\_stocks/plutonium\\_watch2004.pdf](http://www.isisonline.org/global_stocks/plutonium_watch2004.pdf)>.

BAKKER, K., CORDFUNKE, E.H.P., KONINGS, R.J.M., SCHRAM, R.P.C., 1997, Critical evaluation of the thermal properties of ThO<sub>2</sub> and Th(1-y)UyO<sub>2</sub> and a survey of the literature data on Th(1-y)PuyO<sub>2</sub>. *J. Nucl. Mater.* 250, 1-12.

Basics of X-ray Diffraction, Chapter 7, 3, [www.scintag.com](http://www.scintag.com).

CALABRESE, R., VETTRAINO, F., TVERBERG, T., 2010, Under irradiation issues of the CSZ-based inert matrix fuels from IFA 652 Halden experiment, *ScienceDirect*, Progress in Nuclear Energy Vol.52, 352-358.

CASALETTO, M. P., Basics of X-ray Diffraction, EC MEDALproject 043849, Two weeks stage for young Mediterranean Researchers and Conservators.

FERREIRA, R. A. N., LOPEZ, J. A. M., 2007, IMPLEMENTATION OF A FUEL PELLETS DENSITY AND OPENPOROSITY MEASUREMENT SYSTEM BY THE XYLOLPENETRATION-IMMERSION METHOD AT CDTN, *International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2007ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR – ABENISBN: 978-85-99141-02-1*

GRUPPELAAR, H., SCHAPIRA, J.P., 2000. Thorium as a Waste Management Option (*Report EUR 19142 en*).

HEIMENDAL, M.Von, BELL, W., THOMAS, G., 1964, Application of Kikuchi line Analysis in Electron Microscopy, *Journal of Applied Physics*, Vol. 35, 3614.

KURAMATO, K., YAMASHITA, T., SHIRATORI, 2001, Post-irradiation examination of uranium doped rock-like oxide fuels, *ScienceDirect*, Progress in Nuclear Energy Vol. 38, 423-426.

KURAMOTO, K., NITANI, N., YAMASHITA, T., 2003. Durability test on irradiated rock-like oxide fuels. *J. Nucl. Mater.* 319, 180e187.

NAKAMURA, T., KUSAGAYA, K., YOSHINAGA, M., UETSUKA, H., YAMASHITA, T., 2001, Rock-lile oxide fuel behavior under reactivity initiated accident conditions., *ScienceDirect*, Progress in Nuclear Energy Vol. 38, 379-382.

NITANI, N., KURAMATO, K., NAKANO, Y., YAMASHITA, T., KIMURA, Y., NIHEI, T., OGAWA, 2008, Fuel performance evaluation of rock-like oxide fuels, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 376, 88-97.

NITANI, N., KURAMATO, K., YAMASHITA, T., ICHISE, K., ONO, K., NIHEI, Y., 2006, Post-irradiation examination on particle dispersed rock-like oxide fuel, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 352, 365-371.

OECD/NEA, 2003. Plutonium Management in the Medium Term. ISBN 92-64-02151-5.

OECD/NEA, 2002. Accelerator-driven Systems (ADS) and Fast Reactors (FR) in Advanced Nuclear Fuel Cycles, ISBN 92-64-18482-1.

PHLIPPEN, P., W., BODEWIG, T., TITTELBAACH, S., KUIJPER, J.C., DA CRUZ, D.F., WORALL, A., THOMAS, G.M., 2006. Code-to-code Benchmark for (Th/Pu)O<sub>2</sub>-burn-up in PWR. Paper presented on Jahrestagung Kerntechnik, Aachen, Germany.

SCHRAM, R.P.C., KLAASSEN, F.C., 2007, Plutonium management with thorium-based fuels and inert matrix fuels in thermal reactor systems, *ScienceDirect*, Progress in Nuclear Energy Vol. 49, 617-622.

SCHRAM, R.P.C., LAAN VAN DER, R.R., KLAASSEN, F.C., BAKKER, K., YAMASHITA, T., INGOLD, F., 2003, The fabrication and irradiation of plutonium-containing inert matrix fuels for the 'Once Through Then Out' experiment. *J. Nucl. Mater.* 319, 118-125.

VOUTOU, B., STEFANIKI, E.-C., 2008, Electron Microscopy: The Basics, based on the lecture of Dr. Konstantinos Giannakopoulos.

YAMASHITA, T., KURAMATO, K., AKIE, H., NAKANO, J., NITANI, N., NAKAMURA, A., KUSAGAYA, K., OHMACHI, T., 2002. Rock-like oxide fuels and their burning in LWRs. *Nucl. Technol.* 39, 865-871.

YAMASHITA, T., AKIE, H., NAKANO, Y., KURAMATO, K., NITANI, N., NAKAMURA, T., 2001, Current status of researches on the plutonium rock-like oxide fuel and its burning in light water reactors, *ScienceDirect*, Progress in Nuclear Energy Vol. 38, 327-330.

YAYLI, A., 2008, Studies on (Th,U)O<sub>2</sub> Powders and Pellets at TAEK/CNAEM, *Avrasya Nükleer Bilimler Kongresi*, Ankara.

YAYLI, A., AYBERS, M. T., AKŞİT, A. A., 2005, Kaya Tipi Oksit Nükleer Yakıt Üretimi, *Ulusal Nükleer Bilimler Kongresi*, İzmir.

YAYLI, A., AYBERS, M. T., KOPUZ, B., AKŐIT, A. A., ÇOLAK, L., AKBAL, S., 2005, Sinterleme koŐullarının kaya tipi oksit nükleer yakıt özelliklerine etkisi, *Ulusal Nükleer Bilimler Kongresi*, İzmir.



## ÖZGEÇMİŞ

08/10/1980 Bakırköy’de doğdu. İlkokulu İstanbul Çatalca ilçesine bağlı Balaban Köyü İlkokulu’nda, ortaokulu yine Çatalca Durusu Lisesi Orta Kısımında, lise eğitimini ise Bakırköy/Yeşilköy 50. Yıl Lisesi’nde 1997 yılında tamamladı. Üniversite eğitimini Boğaziçi Üniversitesi Fizik Bölümü’nde 1997-2003 tarihleri arasında tamamladı.

2004 yılında iş hayatına Kültür Dersanesi’nde fizik öğretmeni olarak başlayan Tamer YALÇIN 2010 yılına kadar bu görevi sürdürdü. 2010-2011 yılı ilk yarısında Bahçeşehir Üniversitesi’nde Fizik Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak çalıştı.

2011 Nisan ayında Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezinde Fizikçi olarak çalışmaya başladı. 2012 Ağustos ayından itibaren de Reaktör Malzemeleri Biriminde çalışmaktadır. Buradaki görevi nükleer yakıtların fiziksel karakterizasyonunu yapmaktır.

Eğitimine İstanbul Üniversitesi Fizik Bölümünde Yüksek Lisans öğrencisi olarak devam eden Tamer YALÇIN “Kaya Tipi Oksit Nükleer Yakıtların Fiziksel Karakterizasyonu” konulu yüksek lisans tezi üzerinde çalışmıştır.

Evli ve bir çocuk babası olan Tamer YALÇIN kitap okumaya, İngilizce dil eğitimine ve teorik fizik problemlerine ve konularına ilgi duymaktadır.