

# ZİRKONİUM VE ALAŞIMLARININ KAYNAĞI

## ZİRKONİUMUN NİTELİKLERİ

Zirkonium, yeryüzünde bolluktan yana, nikel ve bakırdan önce, beşinci sırayı almasına rağmen, nadir element sayılır. Bunda geçmişin payı olup elde edilmesinin güçlüğü ve pahalılığı dolayısıyla böyle tanımlanmıştır. Oysa ki günümüzde, kimya aparatları imalinde bazı kullanma alanlarının yanı sıra öncelikle reaktör imalinde radyoaktif yakıt kılıfı olarak anlamlı rol oynamaktadır. Bu arada zirkonium, bileşimi  $ZrSiO_4$  olan ve mücevhercilikte kullanılan değerli koyu kırmızı Zirkon taşı ile karıştırılmayacaktır.

Zirkonium ve alaşımları, bazı fiziksel ve kimyasal nitelikleri itibariyle çekirdek reaktörü imalinde en önemli malzemeler arasındadırlar. Bu metalde herşeyden önce çok alçak termik nötron absorpsiyon kesitine sahip olmasının keyfiyeti değerlendirilmekte olup bu da onun doğrudan çekirdek yakıtı zarfı (kılıf) olarak kullanılmasına olanak sağlar. Aşağıdaki tabloda çeşitli metalann termik nötronları için absorpsiyon kesitleri verilmiştir.

<b>Metal</b>	<b>barn(<math>10^{-24}</math> <math>cm^2</math>)</b>
<b>Berilyum</b>	0,01
<b>Magnezyum</b>	0,06
<b>Zirkonium</b>	0,18
<b>Alüminyum</b>	0,22
<b>Çelik</b>	3,0(yakl.)
<b>Nikel</b>	4,5
<b>Hafnium</b>	120

Günümüzde, Amerikan nizamnamesine göre absorpsiyon kesiti "barn" ( $10^{-24}$   $cm^2$ ) ile ölçülüp bu, malzeme arasına muhtemel nötron absorpsiyonunun bir ölçüsü olmaktadır. Bazı durumlarda makroskopik absorpsiyon kesiti kavramı,  $1cm^3$  de bulunan atomların atomik kesitlerinin toplamı olarak da ele alınmaktadır.

Yakıtı soğutucudan ayıran kılıf, çok çetin şartnamelere konu olmaktadır. Mutat dışı koşullarda korozyona dayanacaktır. Şiddetli radyasyona karşı koyacaktır. Yakıttan soğutucuya ısıyı mümkün olduğu kadar etkin ve verimli şekilde nakledebilmek için iyi bir ısı iletken olacaktır. Çok nötron tutma kabiliyetinde olmayacaktır. Karşılaşılan sıcaklık

alanında yeterli mukavemete sahip olacaktır. İmalata imkân vermek üzere şekil alabilmeli ve kaynak edilebilmelidir.

Özgül ağırlığı çeliğinkine yakın (6.4) olmasına rağmen Zr ve alaşımları, Ti ile birçok müşterek karakteristiğe sahiptirler. Bununla birlikte, geliştirilmiş olan Zr alaşımları, mühendislik uygulamalarının çoğu için fazla gevrekli. Ti gibi Zr da iki allotropik şekilde bulunur: 865°C'a kadar sıkı paketlenmiş altı köşeli içyapı (*a*) ve ergime noktası olan 1860°C'a kadar da merkezli kübik içyapı ( *3* ). Aşağıdaki tablolarda bileşim ve mekanik karakteristikleri görülen Zircoloy 2 alaşımı, bahis konusu reaktör yakıt elementlerinin zarfı olarak kullanılır, mukavemeti saf zirkoniumunkinden hayli yüksek olup ısıl nötron kesiti bununkinden hafifçe fazladır.

Zirkoniumu yüksek derecede çekici kılan fevkalâde karakteristiklerinden biri, korozyon mukavemetidir. Herne kadar berilyum ve magnezyumun termik nötron absorpsiyon kesitleri daha aşağı ise de bu metaller reaktif olup artan sıcaklıkla ciddi şekilde mukavemet kaybederler. Sözü edilen kesit bakımından zirkonuma en yakın konstrüksiyon malzemesi alüminyum olup o da yüksek sıcaklıklara (260-425 °C) uygun olmamaktadır.

Zr ve alaşımları, oksijen, azot veya hidrojenle herhangi biriyle temas halindeyken ısıtılmamak kaydıyla, nispeten kolay imal edilirler. Bu gazların hepsi Zr içinde araya sıkışma tipinde bir katı eriyik meydana getirip gevrekleşmeye götürürler.

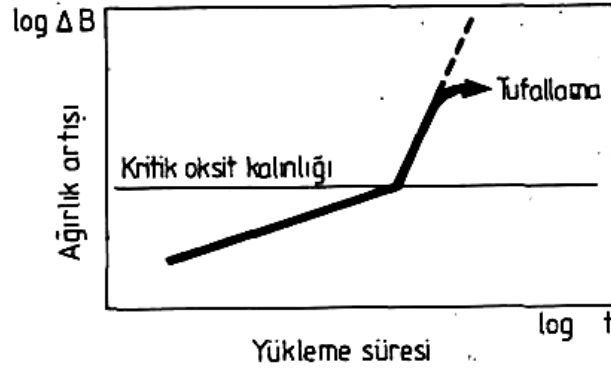
Kurşunla sıkıştırılmış Zr'dan "çakmak taşı" yapılır. Ferro-zirkonium veya ferro-siliko-zirkonium halinde çelik imalinde tasfiye edici element olarak kullanılır: sadece oksijeni değil, aynı zamanda kükürtü de yok eder. Çelikte geriye kalan kısmı çeliğin tanesini inceltir, bazı alaşımlı çeliklerin mukavemeti bu yolla artırılır.

Yeryüzünde Zr, hafniumla birlikte bulunduğu reaktör imalinde bu hafnium mutlakla yok edilmesi gerekir şöyle ki, bu metal müsaade edilemeyecek ölçüde nötron absorpsiyon kesitine sahiptir. Bu husus, kaynakta ilâve metal seçiminde önemle gözönünde tutulacaktır.

Ayrıca dikkate değer bir husus da zirkoniumun mukavemet ve tokluk niteliklerinin nötron ışınlanmasının etkisiyle azalmadığıdır. Başka metallarda kristal kafesinin bozulması nedeniyle hızlı bir gevrekleşmenin hasıl olması (Frenkel kusuru) olayı zirkoniumla da vaki ise de bu gevrekleşme mutad ölçülerin çok altında kalır. Belli bir doymuşluğa geldikten sonra ışınlama, herhangi bir ek tokluk kaybına yol açmaz.

Zirkoniumun alkali ve asit krozyonuna mukavemeti kısmen titaniumunkinden iyi ve az çok tantalı kadar yüksektir. Bu nedenle kimya apareylerinin imalinde yüksek değerlerde konstrüktif malzeme olarak kullanılma alanı bulur. Mamafih sözü edilen reaktör tesisi "çekirdek"inde Zr, 370°C'a kadar sıcaklıkta suyun etkisine maruzdur. Böylece de önceleri koyu, sonra gri-beyaza dönüşen ve ufalanabilen bir ZrO<sub>2</sub> oksit tabakasıyla örtünür ve ağırlığı artar. Bu ağırlık artışı sürekli olmayıp oksit tabakasının renk değiştirmelerinde sıçramalı olarak vaki olur ve gri-beyaz korozyon ürününün ayrılmasıyla ana malzemenin hızlı bir tahribini sergiler. Bu ani ağırlık artışı zaman noktası "break-away point" diye adlandırılır ve reaktör imalinde Zr zarf. borusunun ömrünü saptar (Şekil 295).

İşbu koroziif atakın yanısıra Zr, yüksek sıcaklıklarda önemli mekanik zorlanmalara da maruzdur, bu itibarla zarf borusunun sürünme mukavemetinin de bilinmesi gerekir. Bu bakımdalı bir dizi Zr alaşımı, saf metala eklenmiş;



Şekil: 295 — Saf ve saf olmayan Zr için korozyon-süre eğrilerinin şematik gösterilişi. (Break-away noktası, şekildeki kırılma noktasıdır.)

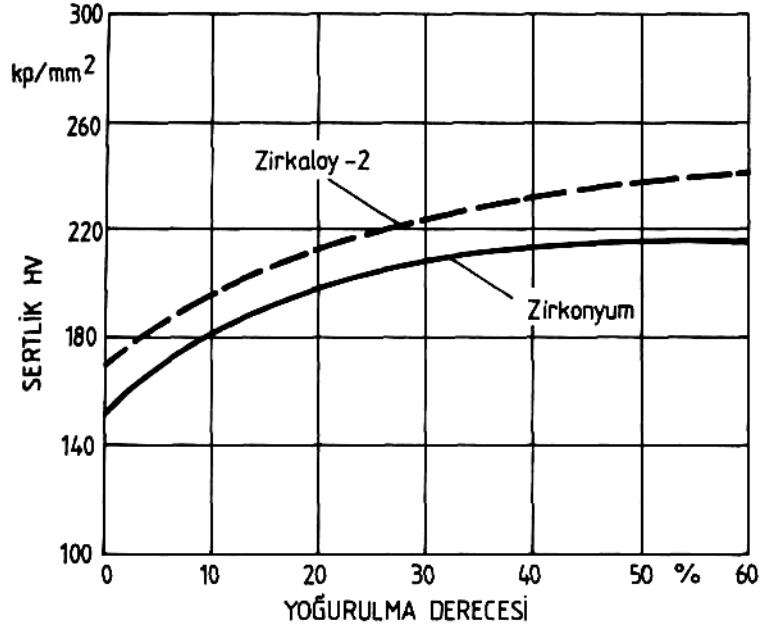
Bu alaşımlardan en çok bilinen Zircaloy-2 alaşımı, ortalama % 1.5 Sn içerir ve her şeyden önce azotun korozyonu teşvik edici etkisine dayanıklıdır. Bunun nikelsiz Zircaloy 4 varyantı hidrojen massedilmesine dikkate değer ölçüde az eğilimi arz edip yeni, niobium içeren Zr alaşımı yüksek sürünme mukavemetine sahiptir.

Bu alaşımlarda sözü edilen "break-avvay point"un (break-away point = korozyon-süre eğrisinde korozyon mukavemeti azalmasının ani kırılmasını ifade eden noktadır) önemli ölçüde daha yüksek zaman değerlerine kayması olgusu aynı olup Zr malzemelerinin ekonomikliğini, 370° C in üstünde sıcaklıklarda su buharı içinde mümkün kılmaktadır.

Zr ve alaşımlarının soğukta pekişme eğilimleri azdır (Şekil: 296). Şekilde yarım saat 650 ilâ 700°C'ta bir vakum tavlama işlemi ile varılan sertlik artışı görülür ve bu, nihaî durumda tokluk niteliğini belirler.

Alaşım elementi	Saf Zr	Zircaloy-2	Zircaloy -4	Zr Nb 1
C	max. 0,02	0,05 ... 0,15	0,07 ... 0,13	0,06 ... 0,12
Fe	max. 0,15	0,07 ... 0,20	0,18 ... 0,24	0,18 ... 0,25
Ni	max. 0,007	0,03 ... 0,08	—	0,03 ... 0,08
Sn	—	1,20 ... 1,70	1,20 ... 1,70	—
Cr + Fe + Ni	—	0,18 ... 0,38	0,28 ... 0,37	0,28 ... 0,38
Nb	—	—	—	0,8 ... 1,3

Değerler		Saf Zr	Zirkaloy-2 ve 4 Zr Nb 1
Akma sınırı	kp/mm <sup>2</sup>	20 ... 30	35 ... 50
Kopma muk.	kp/mm <sup>2</sup>	30 ... 45	42 ... 60
Uzama	%	25 ... 35	20 ... 30
Sertlik HV 30	kp/mm <sup>2</sup>	120...160	160...200



Şekil:296-Sıcak çekilmiş zirkonium ve hafif tavllanmış Zirkaloy-2'nin soğuk şekillendirilmelerinde sertlik artışı.