

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **212398**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **388226**

(22) Data zgłoszenia: **09.06.2009**

(51) Int.Cl.

G01N 33/24 (2006.01)

G01N 23/06 (2006.01)

G01N 23/09 (2006.01)

G21C 17/00 (2006.01)

C01B 31/04 (2006.01)

(54)

Sposób określania równoważnika borowego zanieczyszczeń grafitu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

20.12.2010 BUP 26/10

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.09.2012 WUP 09/12

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ANDRZEJ BOLEWSKI, Kraków, PL
MAREK CIECHANOWSKI, Kraków, PL
ANTONI DYDEJCZYK, Trzebinia, PL
ANDRZEJ KREFT, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Barbara Kopta

PL 212398 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób określania równoważnika borowego zanieczyszczeń grafitu, znajdujący zastosowanie do kwalifikacji grafitu przeznaczonego do obrotu.

W przeszłości określeniem równoważnika borowego (BE) interesowali się producenci grafitów wytwarzanych dla potrzeb przemysłu jądrowego i projektanci reaktorów. Obecnie krąg zainteresowanych oznaczeniem BE zwiększył się, w związku z podpisaniem przez rządy wielu krajów, protokołu dodatkowego do układu o nierozprzestrzenianiu broni jądrowej. Dokument ten określa zadania państwa dotyczące kontroli eksportu technologii, urządzeń i materiałów potencjalnie przydatnych do wytwarzania broni jądrowej. Restrykcje dotyczą m.in. grafitu klasy jądrowej, dla którego równoważnik borowy jest mniejszy niż 5 ppm. Aby uzyskać licencję na eksport wyrobów grafitowych (np. elektrod grafitowych) trzeba udowodnić, że nie będą one użyte do budowy reaktora. Najłatwiej jest spełnić ten wymóg, wykazując, że dla danego produktu równoważnik boru jest większy niż 5 ppm.

Równoważnik borowy (oznaczony symbolem BE) jest wskaźnikiem czystości grafitu, rozstrzygającym o jego przydatności do zastosowań w charakterze grafitu reaktorowego. Został on zdefiniowany jako hipotetyczny udział wagowy boru w danym graficie, który powodowałby taki sam przyrost makroskopowego przekroju czynnego tegoż grafitu na absorpcję neutronów termicznych (Σ_a), jaki powodują wszystkie zawarte w nim zanieczyszczenia łącznie, (zgodnie z dokumentem Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej INFCIRC/254/Rev.3).

Z tej definicji wynika sposób obliczania równoważnika borowego BE zgodnie z wzorem:

$$BE = \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_i M_B}{\sigma_B M_i} \omega_i \quad (1)$$

gdzie σ_B i σ_i - są mikroskopowymi przekrojami czynnymi na absorpcję neutronów termicznych, odpowiednio dla naturalnego boru oraz i-tego pierwiastka

M_B i M_j - są masami molowymi boru oraz i-tego pierwiastka,

a ω_i jest udziałem wagowym i-tego pierwiastka zanieczyszczającego grafit.

Suma jest obliczana dla wszystkich zanieczyszczeń występujących w badanym graficie. Analiza pierwiastkowa w zakresie niezbędnym do oceny BE jest jednak bardzo trudnym zadaniem, nawet przy wykorzystaniu najbardziej zaawansowanych technik analitycznych. Powodem trudności jest ogromne zróżnicowanie pierwiastków pod względem własności neutronowych. Niektóre z nich charakteryzują się bardzo dużymi wartościami mikroskopowego przekroju czynnego na absorpcję neutronów termicznych. W związku z tym, chociaż występują w śladowych stężeniach, ich wkład do BE może być dominujący.

Przeoczenie któregokolwiek z pierwiastków w procedurze analitycznej może spowodować nawet wielokrotne zaniżenie oceny BE. Dużym utrudnieniem napotykanym przy analizach grafitów jest również brak odpowiednich wzorców. Słabą stroną metody określania BE, opartej na analizach składu chemicznego są też kwestie dotyczące reprezentatywności próbek pobieranych do analiz.

Metoda określania BE opracowana dla potrzeb przemysłu jądrowego oparta jest na pomiarze makroskopowego przekroju czynnego absorpcji neutronów termicznych Σ_a . Pomiar Σ_a grafitu jest trudnym zadaniem ze względu na wyjątkowo małą wartość tego parametru. Na czas pomiaru trzeba mieć do wyłącznej dyspozycji reaktor badawczy lub w przypadku posłużenia się izotopowym źródłem neutronów, operować próbkami grafitu o masach rzędu kilkuset kilogramów. Z tych powodów żadna z metod pomiaru Σ_a jakie są stosowane w przemyśle jądrowym niezbyt nadaje się do kontrolowania różnego rodzaju wyrobów grafitowych przeznaczonych do celów niejądrowych.

Znany jest również z literatury (A. Bolewski, M. Ciechanowski, A. Dydejczyk, A. Kreft „A practical method for measuring the boron equivalent of graphite impurity, Nucl. Instru. Meth. B 327 (2005) 602-612) sposób kontroli czystości grafitu oparty na wykorzystaniu izotopowego źródła neutronów ^{252}Cf , i użyciu próbek o masie około 0,5 kg.

Sposób ten polega na porównaniu efektu absorpcji neutronów termicznych, który mierzy się dla próbki badanego grafitu, dla wzorca grafitu uznanego za absolutnie czysty i dla próbki sporządzonej z czystego grafitu i wzorca silnego absorbenta neutronów termicznych o znanym składzie izotopowym boru (np. H_3BO_3 .) Następnie oblicza się makroskopowy przekrój czynny Σ_a dla badanego grafitu i w konsekwencji równoważnik borowy BE dla danej próbki.

Wadą tego sposobu jest konieczność posłużenia się odpowiednimi wzorcami, szczególnie wzorcem absolutnie czystego grafitu. Wprawdzie pozyskuje się próbki grafitów reaktorowych o wysokiej czystości - spełniające warunek absolutnej czystości, ale żaden wzorzec czystego grafitu, ani nawet wzorzec grafitu o znanej wartości BE nie został dotąd uzgodniony w skali międzynarodowej i z tego powodu oznaczenia BE tą metodą mogą być kwestionowane. Istnieje również możliwość takiego zanieczyszczenia wzorca czystego grafitu, które trudno jest wykryć podczas prowadzonych pomiarów.

Istotą wynalazku jest sposób określania równoważnika borowego zanieczyszczeń grafitu, oparty na pomiarach efektu absorpcji neutronów termicznych, którego miarą jest spadek częstości zliczeń detektora, polegający na tym, że w układzie pomiarowym dokonuje się trzech pomiarów częstości zliczeń detektora neutronów termicznych, kolejno dla pustego naczynia pomiarowego, dla naczynia pomiarowego wypełnionego próbką zmielonego badanego grafitu oraz dla naczynia pomiarowego wypełnionego próbką sporządzonej mieszaniny badanego grafitu i wzorca silnego absorbenta neutronów termicznych korzystnie H_3BO_3 , przy czym próbki badanego grafitu i mieszaniny mają taką samą masę. W oparciu o wyniki tych pomiarów oblicza się równoważnik borowy BE zgodnie z wzorem:

$$BE = \frac{1 - I/I_p}{I/I_a - 1} \Delta BE - \frac{\sigma_C M_B}{\sigma_B M_C} \quad (2)$$

gdzie:

I_p oznacza częstość zliczeń detektora neutronów zmierzona dla pustego naczynia pomiarowego,

I oznacza częstość zliczeń detektora neutronów termicznych zmierzona dla naczynia pomiarowego wypełnionego próbką badanego grafitu,

I_a oznacza częstość zliczeń detektora neutronów termicznych zmierzona dla naczynia pomiarowego wypełnionego próbką mieszaniny badanego grafitu i wzorca silnego absorbenta neutronów termicznych,

ΔBE oznacza przyrost BE powiązany ze stężeniem silnego absorbenta neutronów termicznych w mieszaninie. Przyrost równoważnika borowego ΔBE , związanego z obecnością silnego absorbenta neutronów termicznych w mieszaninie, oblicza się mnożąc obliczoną (zgodnie z wzorem (1)) wartość BE_a dodawanego silnego absorbenta neutronów termicznych (np. H_3BO_3) przez jego udział wagowy ω_a w sporządzonej mieszaninie

$$\Delta BE = BE_a \cdot \omega_a \quad (3)$$

σ_B i σ_C są mikroskopowymi przekrojami czynnymi na absorpcję neutronów termicznych odpowiednio dla boru i węgla

M_B i M_C są odpowiednio masami molowymi boru i węgla.

Zaletą sposobu określania równoważnika borowego zanieczyszczeń grafitu opartego na pomiarach efektu absorpcji neutronów termicznych, którego miarą jest spadek częstości zliczeń detektora, jest to, że nie wymaga on użycia wzorca grafitowego o znanej wartości równoważnika borowego BE.

P r z y k ł a d:

Oznacza się częstość zliczeń detektora neutronów termicznych,

- dla pustego naczynia pomiarowego $I_p = 1000000$ impulsów,

- następnie dla naczynia pomiarowego wypełnionego próbką zmielonego badanego grafitu $I = 990000$ impulsów,

- oraz dla naczynia pomiarowego wypełnionego próbką sporządzonej mieszaniny badanego grafitu i wzorca silnego absorbenta neutronów termicznych H_3BO_3 , $I_a = 900000$ impulsów,

$\Delta BE = 70$ ppm, $\sigma_B = 767$ barna, $\sigma_C = 0,0035$ barna, $M_B = 10,881$ g i $M_C = 12,01115$ g. Wtedy obliczona zgodnie z wzorem (2) wartość BE = 6,3 ppm.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób określania równoważnika borowego zanieczyszczeń grafitu, oparty na pomiarach efektu absorpcji neutronów termicznych, którego miarą jest spadek częstości zliczeń detektora, **znamienny tym**, że w układzie pomiarowym dokonuje się trzech pomiarów częstości zliczeń detektora neutronów termicznych umieszczonego w pustym naczyniu pomiarowym, w naczyniu pomiarowym wypeł-

nionym próbką zmielonego badanego grafitu oraz w naczyniu pomiarowym wypełnionym próbką sporządzonej mieszaniny zmielonego badanego grafitu i sproszkowanego silnego absorbenta neutronów termicznych, korzystnie H_3BO_3 , przy czym próbki badanego grafitu i mieszaniny mają taką samą masę, w ostatnim etapie oblicza się równoważnik borowy BE zgodnie z wzorem:

$$BE = \frac{1 - I/I_p}{I/I_a - 1} \Delta BE - \frac{\sigma_C M_B}{\sigma_B M_C}$$

gdzie:

I_p oznacza częstość zliczeń detektora neutronów zmierzoną dla pustego naczynia pomiarowego,

I oznacza częstość zliczeń detektora neutronów termicznych zmierzoną dla naczynia pomiarowego wypełnionego próbką badanego grafitu,

I_a oznacza częstość zliczeń detektora neutronów termicznych zmierzoną dla naczynia pomiarowego wypełnionego próbką mieszaniny badanego grafitu i wzorca silnego absorbenta neutronów termicznych, natomiast przyrost równoważnika borowego ΔBE , związanego z obecnością silnego absorbenta neutronów termicznych w mieszaninie, oblicza się mnożąc obliczoną (zgodnie z wzorem (1)) wartość BE_a dodawanego silnego absorbenta neutronów termicznych, korzystnie H_3BO_3 przez jego udział wagowy ω_a w sporządzonej mieszaninie

$$\Delta BE = BE_a * \omega_a$$

σ_B i σ_C są mikroskopowymi przekrojami czynnymi na absorbcję neutronów termicznych odpowiednio dla boru i węgla

M_B i M_C są odpowiednio masami molowymi boru i węgla.