

EFEECTO DE LA POROSIDAD EN LA SECCIÓN EFICAZ TOTAL DEL GRAFITO

J. R. Santisteban^(1,3,4), S. N. Petriw^(1,3) y J. Dawidowski^(1,2,3,4)

⁽¹⁾Laboratorio de Física de Neutrones, Centro Atómico Bariloche

⁽²⁾Comisión Nacional de Energía Atómica

⁽³⁾CONICET

⁽⁴⁾Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo

Resumen

El grafito ha sido utilizado en reactores nucleares desde el nacimiento de la industria nuclear, y es aún un componente esencial de algunos de los reactores de cuarta generación.

Así, la sección eficaz total del grafito para neutrones sub-térmicos ha sido determinada experimentalmente desde hace más de cincuenta años, por diferentes grupos y sobre materiales de muy variado origen. Para neutrones de 0.0018 eV, es decir una energía ligeramente menor que el primer corte de Bragg, el valor experimental varía entre 4 y 8 barns. Sin embargo los modelos teóricos más elaborados, como los incluidos en el código de procesamiento de datos nucleares NJOY, producen un valor 0.2 barns.

A fin de dilucidar el origen de esta diferencia, hemos medido en nuestro laboratorio la sección eficaz total entre 0.001 eV y 10 eV de grafitos de calidad nuclear de tres partidas diferentes, representativas de las distintas técnicas de producción de este material. Las mediciones fueron realizadas utilizando diferentes arreglos experimentales, a fin de identificar el efecto de diversos parámetros experimentales (tamaño y orientación de la muestra, distancia muestra-detector, etc.) sobre la sección eficaz resultante.

Los experimentos mostraron que el incremento observado en la sección eficaz total se debe a neutrones que son dispersados a ángulos pequeños, en menos de 25 grados de la dirección del neutrón incidente.

Los bajos ángulos involucrados sugieren que estos neutrones resultan de la refracción y reflexión del haz de neutrones en el gran número de interfases sólido/aire existentes debido a la gran porosidad del grafito. En base a esta interpretación, hemos formulado un modelo matemático muy simple que permite calcular la contribución de la porosidad en la sección eficaz total del material. Dicho modelo queda expresado en términos de una expresión analítica que depende en forma explícita de la densidad y la densidad de poros del material, el cual puede ser fácilmente incorporado en los códigos de cálculo de secciones eficaces.

POROSITY EFFECTS IN THE NEUTRON TOTAL CROSS SECTION OF GRAPHITE

J. R. Santisteban^(1,3,4), S. N. Petriw^(1,3) y J. Dawidowski^(1,2,3,4)

⁽¹⁾Laboratorio de Física de Neutrones, Centro Atómico Bariloche

⁽²⁾Comisión Nacional de Energía Atómica

⁽³⁾CONICET

⁽⁴⁾Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo

Abstract

Graphite has been used in nuclear reactors since the birth of the nuclear industry due to its good performance as a neutron moderator material. Graphite is still an option as moderator for generation IV reactors due to its good mechanical and thermal properties at high operation temperatures. So, there has been renewed interest in a revision of the computer libraries used to describe the neutron cross section of graphite.

For sub-thermal neutron energies, polycrystalline graphite shows a larger total cross section (between 4 and 8 barns) than predicted by existing theoretical models (0.2 barns). In order to investigate the origin of this discrepancy we measured the total cross section of graphite samples of three different origins, in the energy range from 0.001 eV to 10 eV. Different experimental arrangements and sample treatments were explored, to identify the effect of various experimental parameters on the total cross section measurement. The experiments showed that the increase in total cross section is due to neutrons scattered around the forward direction. We associate these small-angle scattered neutrons (SANS) to the porous structure of graphite, and formulate a very simple model to compute its contribution to the total cross section of the material. This results in an analytic expression that explicitly depends on the density and mean size of the pores, which can be easily incorporated in nuclear library codes.

Introducción

El grafito ha sido utilizado como material moderador desde la primera “pila” atómica de bloques de grafito realizada por Fermi en la Universidad de Chicago en 1942. Aún hoy, el grafito es utilizado como moderador en reactores de diseño avanzado, como el Reactor Modular de Lecho de Bolas que desarrolla la empresa sudafricana PBMR, con un núcleo compuesto por 330000 bolas de grafito del tamaño de una pelota de tenis. Por este motivo, un conocimiento preciso de la sección eficaz total del grafito resulta siempre de interés dentro de la industria nuclear.

La sección eficaz total del grafito en el rango térmico de energías fue estudiada inicialmente en la década del 40 y ha continuado en forma esporádica durante las décadas siguientes [1-4]. Con el resurgimiento de la industria nuclear, la sección eficaz del grafito a recibido un renovado interés [5-8] orientado a mejorar los modelos teóricos se encuentran disponibles en los Códigos de Cálculo que producen bibliotecas de datos nucleares, como el popular NJOY [9]. La Figura 1 ofrece un panorama de la información existente sobre la sección eficaz total del grafito a bajas energías. En el gráfico se presenta información experimental de tres fuentes diferentes y cálculos teóricos producidos por el sistema NJOY. Para neutrones de energías mayores que 0.1 eV existe un buen acuerdo entre los resultados experimentales provenientes de diferentes grupos y el modelo teórico. Esto no ocurre para energías menores a 0.02 eV, donde aparecen diferencias notables tanto entre grupos experimentales como con el modelo teórico que usa NJOY. Entre 0.002 eV y 0.02 eV la sección eficaz total está dominada por la componente elástica coherente, resultado de la reflexión de neutrones en los planos cristalinos que componen el material. Esta componente presenta saltos abruptos llamados cortes de *Bragg*, pues la posición de los mismos puede derivarse en forma directa de la ley de Bragg. En términos de λ , la longitud de onda del neutrón, los cortes aparecen cada vez que λ es igual a dos veces la distancia que separa a una familia de planos atómicos. Las diferencias entre los distintos resultados experimentales entre 0.002 eV y 0.02 eV se deben a diferencias en la textura cristalográfica de las muestras, producto de los diferentes procesos de fabricación de las mismas. Las diferencias con el modelo teórico se deben a la misma razón, dado que el cálculo corresponde a una muestra completamente isotrópica. La influencia de la orientación preferencial en la sección eficaz del grafito fue estudiada en las Ref [1] y [2].

Por otro lado, las diferencias que aparecen para energías menores al primer corte de Bragg (0.0018 eV) no han sido aún explicadas en forma concluyente. Para este rango de energías, que llamaremos sub-térmico, no es posible la reflexión en los planos cristalinos por lo que la textura cristalográfica del material carece de importancia. Por absorción y dispersión inelástica el valor de la sección eficaz debería ser ~ 0.2 barns, pero los experimentos invariablemente arrojan valores superiores a los 4 barns. En el trabajo de Egelstaff [2] se adscribe esta diferencia a procesos de dispersión de pequeño ángulo en los poros del grafito, pero no se realiza ningún experimento o cálculo destinado a corroborar o cuantificar este efecto. Por otro lado, en un trabajo reciente Bowman et al [8] rechazan esta explicación de dispersión a pequeño ángulo y critican los experimentos realizados, proponiendo una interpretación alternativa de los experimentos de Egelstaff.

En este trabajo queremos dilucidar el origen de la sección eficaz total del grafito en el rango sub-térmico de energías, y proponer un modelo teórico simple que permita incorporar esta componente a los programas generadores de bibliotecas de datos nucleares.

Muestras

Prácticamente todos los grafitos de uso nuclear son producidos a partir de coques de brea o de petróleo, amalgamados e impregnados con diferentes materiales. Variando estos ingredientes y los tratamientos de formado y de recocido es posible producir grafitos con un amplio rango de propiedades físicas y comportamientos bajo irradiación [10]. Con el fin de caracterizar la variación de la sección eficaz del grafito con el método de producción del mismo, en este trabajo estudiamos muestras provenientes de tres procesos de manufactura diferentes. Los grafitos estudiados corresponden a tipos característicos dentro del área nuclear. Las muestras estudiadas fueron:

- Coque acicular (*Needle coke*) : es el grafito utilizado en la manufactura de electrodos para la industria metalúrgica. Debido a su disponibilidad y pureza, fue el material que se utilizó originalmente durante el desarrollo de los primeros reactores nucleares. Este grafito presenta propiedades muy anisotrópicas, lo que provocó varios problemas luego de exposiciones prolongadas a la radiación [10].
- Coque de brea (*Pitch coke*) : este grafito es producido mediante el tratamiento térmico de los productos de mayor peso molecular de la producción de brea, lo que da origen a partículas más redondeadas y uniformes.
- Carbón comprimido isostáticamente: este grafito utiliza partículas más finas, que son moldeadas y amalgamadas por presión isostática. Este método de producción permite obtener grafitos muy uniformes e isotrópicos.

La Tabla 1 resume las características geométricas y la porosidad de cada una de las muestras estudiadas.

| | dimensiones (cm) | | | masa (g) | densidad (g/cm ³) | porosidad (%) |
|-----------------------|------------------|---------|----------|----------|-------------------------------|---------------|
| | forma | espesor | diametro | | | |
| compresión isostatica | esfera | - | 6.00 | 195.3 | 1.725 (4) | 23.9 |
| coque de brea | esfera | - | 6.00 | 196.8 | 1.740 (4) | 23.2 |
| coque acicular | cilindro | 8.27 | 4.18 | 191.32 | 1.681 (8) | 25.8 |

Tabla 1: Características de las muestras empleadas en los experimentos.

Experimentos

La sección eficaz de las muestras fue determinada por experimentos de transmisión de neutrones realizados en el Laboratorio de Física de Neutrones del Centro Atómico Bariloche. El laboratorio cuenta con una fuente pulsada de neutrones basada en un acelerador lineal de electrones LINAC de 25 MeV. La Figura 2 muestra un esquema del dispositivo experimental. Los neutrones son producidos en forma pulsada 50 veces por segundo, al hacer incidir un pulso de electrones contra un blanco de plomo. Los neutrones producidos son moderados haciéndolos atravesar una placa de polietileno de 2 cm de espesor. Los neutrones que emergen del moderador viajan por un tubo evacuado hacia un banco de detección ubicado a 8.27 m del mismo. El banco de detección está compuesto por 7 detectores de ³He de 2.54 cm de diámetro y 10 atm de presión interna. La transmisión de la muestra $T(E)$ se obtiene comparando la intensidad en el detector cuando es iluminado en forma directa, con la intensidad registrada cuando se interpone la muestra en el haz de

neutrones. La energía E de los neutrones registrados es discriminada a partir de su tiempo de vuelo, es decir, del tiempo que demoró el neutrón en viajar desde el moderador hasta el detector. Conocidos la densidad ρ y el espesor z de la muestra, la sección eficaz total es calculada por

$$\sigma_{\text{tot}}(E) = -\frac{A}{\rho z N_{\text{Avo}}} \ln(Tr) \quad \text{Ec. (1)}$$

con A la masa atómica del material y N_{Avo} el número de Avogadro.

En la configuración utilizada normalmente para la determinación de la sección eficaz total la muestra se ubica a 3.5 m del moderador, y un conjunto de diafragmas son utilizados para colimar el haz incidente y el haz transmitido. Con esta configuración la divergencia del haz transmitido es de sólo 0.7° , es decir el detector registra los neutrones dentro de un cono de 0.7 grados alrededor de la dirección incidente. A fin de discriminar la contribución de los neutrones dispersados a ángulos pequeños utilizamos también una configuración en la que la muestra fue colocada a 20 cm delante del detector (posición de la muestra “cerca” en la figura). En esta configuración la divergencia del haz transmitido es de 25° , es decir el detector registra todos los neutrones que posean direcciones desviadas hasta 25 grados de la dirección del haz incidente. De esta forma, los neutrones que son dispersados a ángulos pequeños son registrados por el detector, por lo que este proceso de dispersión no contribuye a la sección eficaz total medida.

Resultados

La Figura 3 muestra la sección eficaz medida para los tres tipos de grafito descriptos en la sección anterior. Los resultados están de acuerdo con la información existente en la literatura, presentada en la Figura 1. Las tres muestras presentan esencialmente la misma sección eficaz para energías mayores a 0.02 eV, y difieren entre sí a menores energías. El valor de la sección eficaz total en el rango epidérmico (4.7 ± 0.05) barns corresponde al valor para el grafito presentado en la literatura. La diferencia observada en la zona de los cortes de Bragg y su correlación con la anisotropía de la muestra ha sido presentada en la Ref [11]. En el rango sub-térmico, se observa que el grafito acicular presenta la menor sección eficaz, en tanto el grafito comprimido isostáticamente presenta los valores más altos, casi el doble que para el acicular. La sección eficaz en este rango no presentó diferencias con la orientación de la muestra.

La Figura 4-(a) compara los valores de transmisión medidos para la muestra de grafito acicular en la configuración normal y en la configuración “cerca”, en que se ubicó la muestra cercana al detector. Como era esperable, la transmisión es siempre mayor en la configuración “cerca” que en la normal, debido a que en ésta parte de los neutrones dispersados son registrados por el detector. Más aún, se observa que la diferencia entre las dos transmisiones se hace máxima para los neutrones sub-térmicos (aquellos con longitudes de onda mayores a 5 \AA).

Una “pseudo” sección eficaz total σ_{pseudo} puede ser calculada aplicando la Ec. (1) a $T_{\text{cerca}}(E)$, la transmisión medida en la configuración “cerca”. Esta sección eficaz es una “pseudo” sección eficaz total en el sentido de que no incluye los procesos que dispersan neutrones en

ángulos menores a 25°. La curva de σ_{pseudo} se muestra en la Figura 4-(b), donde se observa que efectivamente la misma presenta siempre valores menores que la sección eficaz total del grafito acicular presentada en la Figura 3. En la figura se aprecia también que el valor de cae a cero para longitudes de onda mayores al primer corte de Bragg, ubicado a $\sim 7\text{\AA}$. Esto significa los neutrones de longitudes de onda mayores 7\AA que son dispersados por grafito, lo hacen a ángulos menores a 25°. La sección eficaz total σ_{SANS} , asociada a los neutrones dispersados por el grafito acicular en ángulos entre 0.7° y 25° puede calcularse a partir de las dos transmisiones en la Figura 4-(a)

$$\sigma_{\text{SANS}}(E) = -\frac{A}{\rho z N_{\text{Avo}}} [\ln(T_{\text{normal}}(E)) - \ln(T_{\text{cerca}}(E))] \quad \text{Ec. (2)}$$

La curva de σ_{SANS} se muestra también en la Figura 5-(b). Esta contribución permanece aproximadamente constante en un valor de 1 barn entre 1 \AA y 4 \AA , donde comienza a incrementar de forma proporcional a la longitud de onda. Esto significa que al aumentar la longitud de onda la dispersión de los neutrones se torna cada vez más anisotrópica, con una proporción cada vez mayor de neutrones siendo dispersados hacia delante, a ángulos bajos. Para longitudes de onda mayores al primer corte de Bragg, este parece ser el único mecanismo de dispersión que permanece activo en el material.

Modelo de porosidad

Los experimentos realizados confirmaron que la sección eficaz total del grafito presenta una componente de baja energía que no está incluida en el modelo teórico empleado en el código NJOY. Esta contribución a la sección eficaz total es debida a neutrones que son dispersados principalmente hacia delante, y es diferente para los distintos tipos de grafito estudiados.

Existen tres candidatos posibles para explicar esta contribución. La posibilidad de que existan impurezas con una alta sección eficaz de absorción puede ser descartada, pues la sección eficaz (σ_{pseudo}) cayó a cero al colocar la muestra cercana al detector. La otra posibilidad es la presencia de impurezas hidrogenadas, que pueden provenir de residuos del proceso de producción o a partir de humedad del aire. Sin embargo, como se muestra en la Ref [11], esta contribución no alcanzaría para explicar el efecto observado.

La tercera posibilidad es la dispersión de los neutrones en el gran número de poros presentes en el grafito. Esto es porque los bajos ángulos involucrados sugieren que estos neutrones resultan de la refracción y reflexión del haz de neutrones en el gran número de interfases sólido/aire existentes debido a la gran porosidad del grafito. Esta posibilidad la trataremos en detalle mediante la formulación de un modelo teórico que permita cuantificar este proceso de dispersión.

La sección eficaz total de un material se relaciona con el factor de estructura $I(q)$ mediante una integral en la región cinemáticamente accesible [12]

$$\sigma(k_0) = \frac{1}{2k_0^2} \int_0^{2k_0} q I(q) dq \quad \text{Ec. (3)}$$

donde k_0 es el módulo del vector de onda del neutrón. Para el grafito, suponemos un modelo de poros esféricos de radio r_p uniformemente distribuidos. En ese caso la función $I(q)$ se puede modelar con un régimen de Porod para q grandes, empalmado con el modelo de Guinier a q pequeños [13]

$$I(q) = \begin{cases} \frac{P}{1-P} \frac{A}{R_g q^4} & \text{si } q \geq R_g^{-1} \\ \frac{P}{1-P} B \exp(-\frac{1}{3} q^2 R_g^2) & \text{si } q < R_g^{-1} \end{cases}, \quad \text{Ec. (4)}$$

donde $R_g = \sqrt{3/5} r_p$ es el radio de giro. Integrando, expresando en función de la longitud de onda del neutrón y explicitando las constantes numéricas [11], resulta

$$\sigma(\lambda_0) = \left(7.13736 \times 10^{-3} \text{ barns } \text{Å}^{-3} \right) \frac{P}{1-P} \lambda_0^2 r_p \left(1.09341 - \frac{0.005277 \lambda_0^2}{r_p^2} \right). \quad \text{Ec. (5)}$$

Esta expresión contiene a r_p como único parámetro y se puede ajustar sobre las curvas de sección eficaz total determinadas experimentalmente. La Figura 5 muestra los ajustes realizados para los tres grafitos estudiados. Los ajustes se realizan más allá del primer corte de Bragg. En las muestras de grafito acicular y grafito de brea, donde el efecto de la textura cristalográfica es más pronunciado, no hay buen acuerdo en las longitudes de onda intermedias. Los valores de radio de poros resultantes de los ajustes, $(38.5 \pm 0.9) \text{Å}$ para el grafito comprimido isostáticamente, $(32.3 \pm 0.8) \text{Å}$ para el grafito de brea y $(18.8 \pm 0.5) \text{Å}$ para el grafito acicular, están en buen acuerdo con el rango de variabilidad conocido para el grafito.

Conclusiones

La sección eficaz total de grafitos nucleares de diferente origen fue estudiada por experimentos de transmisión de neutrones. Los experimentos demostraron que la sección eficaz total en el rango sub-térmico de energías se halla dominada por procesos de dispersión a ángulos pequeños. La magnitud de la sección eficaz total en este rango depende del tipo de grafito, pero no de la orientación de la muestra.

Para explicar esta contribución presentamos un modelo teórico que explica esta dispersión de neutrones en ángulos pequeños en términos de la porosidad de la muestra. El modelo consiste en una combinación de los regímenes de Porod y de Guinier para representar un conjunto de poros esféricos. El modelo reprodujo bien los datos experimentales, usando el radio del poro como único parámetro de ajuste.

Creemos que el modelo propuesto puede ser fácilmente implementado en los programas de cálculo de secciones eficaces, a fin de introducir el efecto la microestructura del grafito en la evaluación de las secciones eficaces.

Referencias

- [1] G. P. Arnold, V. W. Myers, A. H. Weber, *The effect of crystal orientation on the scattering of slow neutrons*, Phys. Rev. 75 (2) (1949) 217–220. doi:10.1103/PhysRev.75.217.
- [2] P. Egelstaff, *The slow neutron cross section of graphite*, J. Nucl. Energy 5 (1957) 203.
- [3] J. J. Antal, R. J. Weiss, G. J. Dienes, *Long-wavelength neutron transmission as an absolute method for determining the concentration of lattice defects in crystals*, Phys. Rev. 99 (4) (1955) 1081–1085. doi:10.1103/PhysRev.99.1081.
- [4] J. Harvey, H. Mook, N. Hill, O. Shahal, *Solid state effects on thermal cross-sections and on low energy resonances*, in: K. Bckhoff (Ed.), International Conference on Nuclear Data for Science and Technology. Nuclear Data for Science and Technology, 1983 ECSC, EEC, EAEC, Brussels and Luxembourg., Nuclear Data for Science and Technology, 1982, pp. 961–964.
- [5] I. I. Al-Qasir, A. I. Hawari, *Graphite thermal neutron scattering cross section calculations including coherent 1-phonon effects*, Transactions of the American Nuclear Society 96 (2007) 660–661.
- [6] M. Adib, N. Habib, M. Fathaalla, *Neutron transmission through pyrolytic graphite crystals*, Annals of Nuclear Energy 33 (2006) 627–632.
- [7] T. Zhou, *Benchmarking thermal neutron scattering on graphite*, Ph.D. the-sis, North Carolina State University (2006).
- [8] C. D. Bowman, D. C. Bowman, T. Hill, J. Long, A. P. Tonchev, W. Tornow, F. Trouw, S. Vogel, R. L. Walter, S. Wender, V. Yuan, *Measurements of thermal neutron diffraction and inelastic scattering in reactor-grade graphite*, Nuclear Science and Engineering 159 (2) (2008) 182–198.
- [9] R. E. MacFarlane, D. W. Muir, *The NJOY Nuclear Data Processing System*, Version 91, Los Alamos National Laboratory (October 1994).
- [10] B. T. Kelly, B. J. Marsden, K. Hall, *Irradiation damage in graphite due to fast neutrons in fission and fusion systems*, Tech. rep., International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria) (2000).
- [11] S. Petriw, J.R. Santisteban, J. Dawidowski, *Porosity effects in the neutron cross section of graphite*, Journal of Nuclear Materials (en prensa).
- [12] J. Dawidowski, J. R. Santisteban, J. R. Granada, *Exploration of the dynamics of condensed matter through neutron total cross-section measurements*, Physica B: Condensed Matter 271 (1-4) (1999) 212 – 222. doi:DOI:10.1016/S0921-4526(99)00216-1.
- [13] R.-J. Roe, *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University Press, 2000.

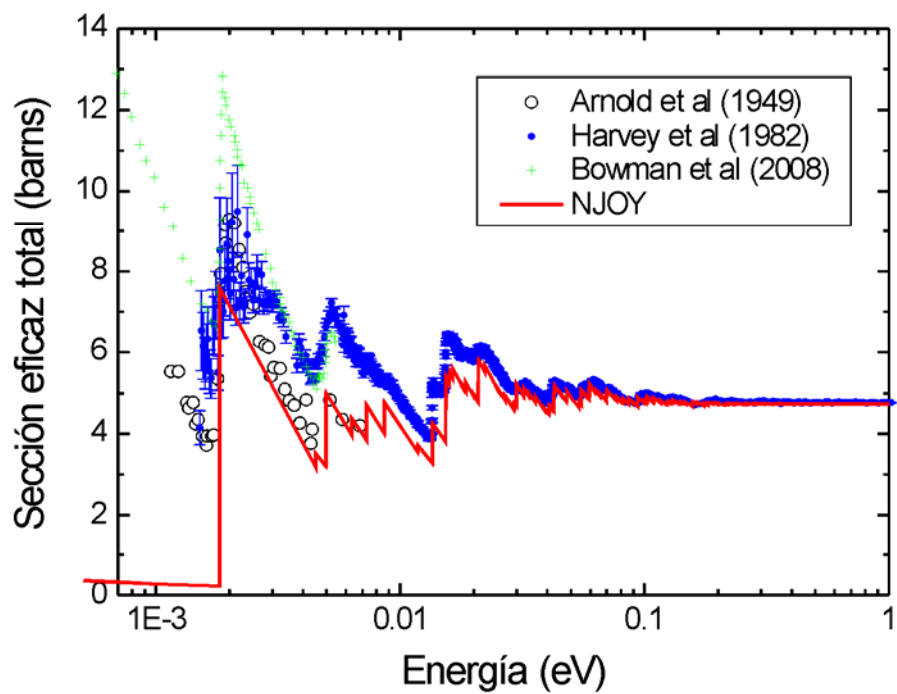


Figura 1: Comparación de la sección eficaz total del grafito medida por diferentes grupos (Refs 1,4,8) con el cálculo realizado con el código NJOY [9].

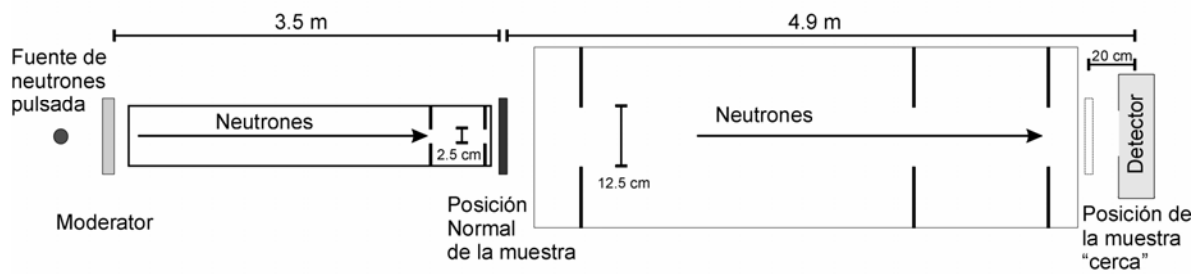


Figura 2: Diagrama esquemático de los experimentos de transmisión de neutrones, identificando las posiciones de la muestra "normal" y "cerca".

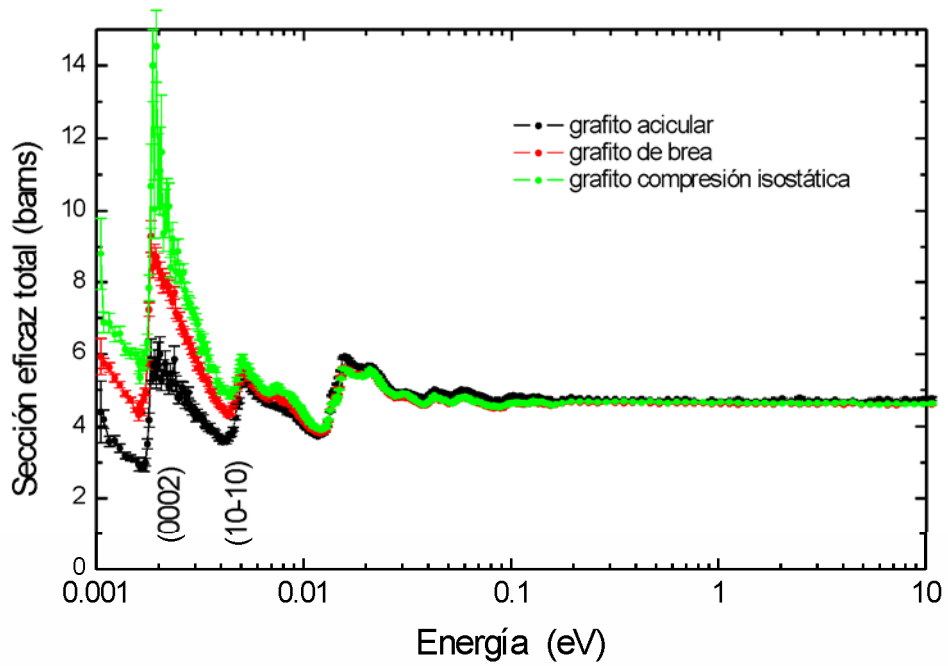


Figura 3: Sección eficaz total de los tres tipos de grafito estudiados. Los índices de Miller identifican los bordes de Bragg del grafito.

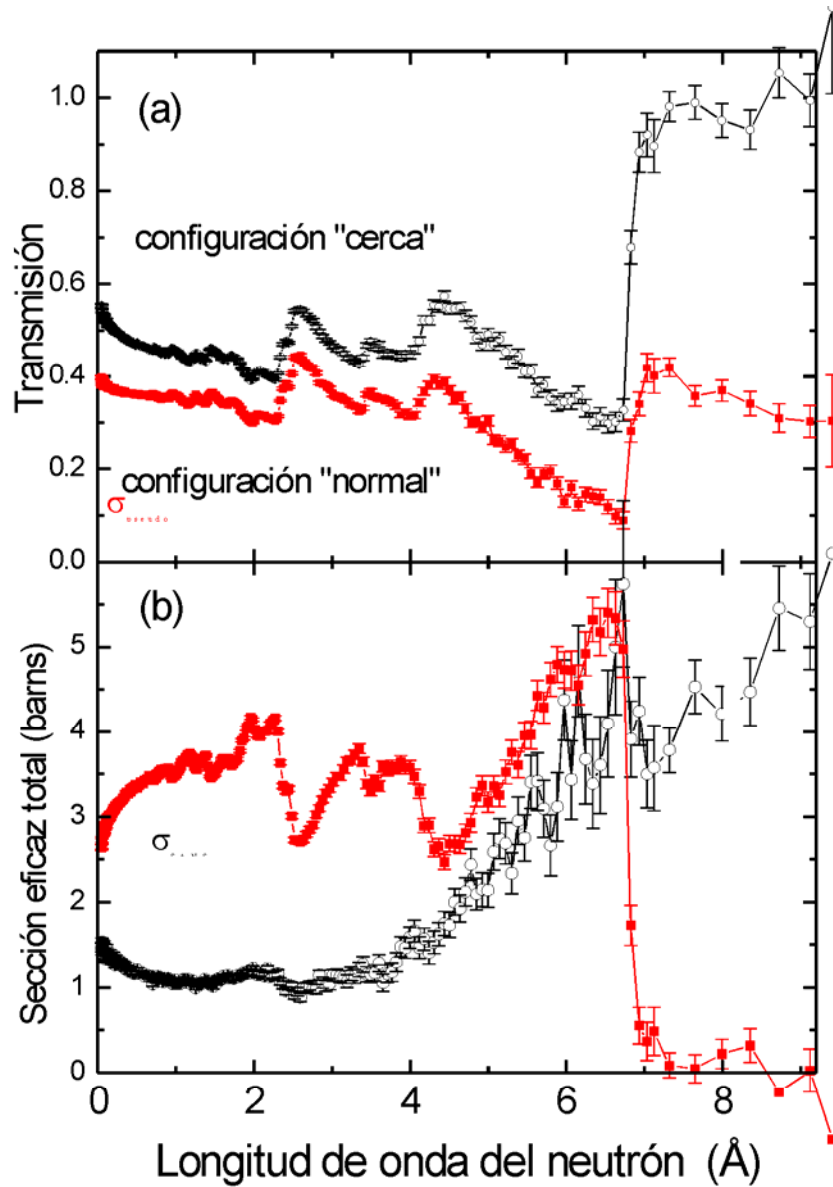


Figura 4: (a)transmisión de la muestra de grafito acicular medidas en la configuraciones "normal" y "cerca" .
 (b) σ_{total} (símbolos llenos) y σ_{SANS} (símbolos vacíos) están definidos en el texto.

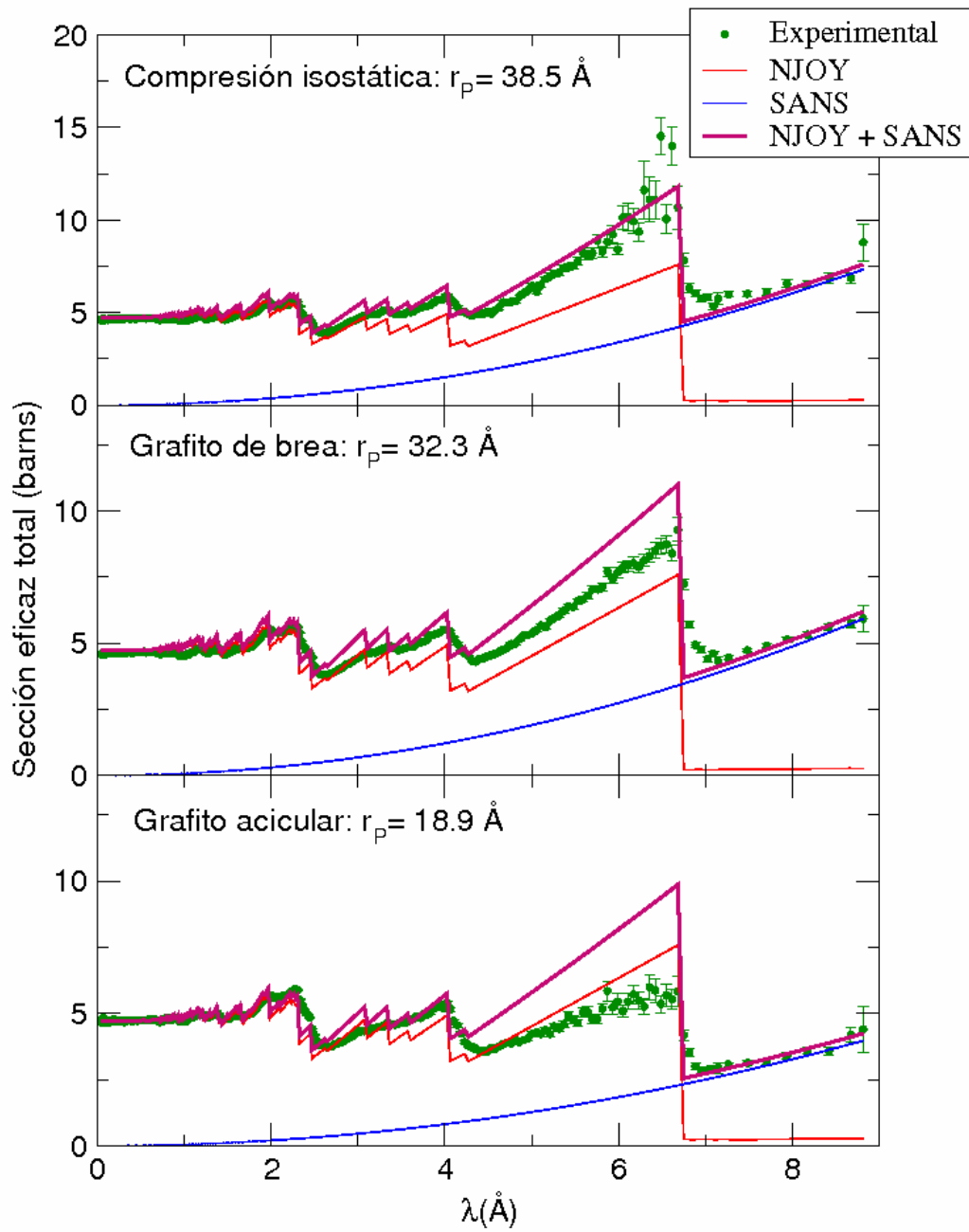


Figura 5: Sección eficaz total de los tres tipos de grafito, comparadas con el cálculo NJOY y el modelo propuesto. El radio de los poros obtenido del ajuste se indica en cada caso.